

## 表面張力と表面エネルギー

九州工業大学名誉教授 向井楠宏

### 1. はじめに

国内だけでなく、国外においても、学术论文や講演概要の中に、表(界)面張力を‘表(界)面エネルギー’という別の術語で表わしている(言い換えている)例がしばしば見うけられる。しかし、表(界)面エネルギーは学術上、表(界)面張力とは明確に異なる量として定義されており、この二つの術語を混同すると、理論的取り扱いだけでなく、実用面においても、誤った結果を持ちきたす恐れがある。それゆえ、この区別は単に、術語を正しく用いて体裁を整えるというような形のうへの問題に留まるものではなく、実質的に重要な意味を持つ大切な事柄と考えられる。以下に、この二つの術語の定義とその使い方を考察し、研究者、技術者の皆様が、折角得ることの出来た貴重な成果を整理考察する際に、その定義に沿った正しい合理的な使用を心がけることによって、より実りのある成果につながれることを願って、この原稿をしたための次第である。

上記の定義は自明のことであり、そのことを理解されている皆様にはこのような寄書は失礼に当たるものであり、また拙文を読むことにより、時間の浪費を強いることにもなりかねないのであるが、あえて投稿させていただいた。失礼はご容赦いただきたい。

### 2. 表面張力と表面エネルギー

ここでは、説明の便宜上、大部分は液体表面についてのみ述べることにする。固体表面、各種界面についても、基本的には同様のことが言える。

表面張力は、二つの顔を持つ。一つは、液体表面の単位長さあたりに働いている等方的な力である。このことは、日常の経験からしてもよく理解できる。二つめは、液体表面に存在する過剰のヘルムホルツエネルギー  $F^s$  で、単位表面積当たりの場合、 $f^s$  で表わすことにする。ヘルムホルツエネルギーの定義から、 $f^s$  は次式で表わされる<sup>(1)</sup>。

$$f^s = u^s - Ts^s$$

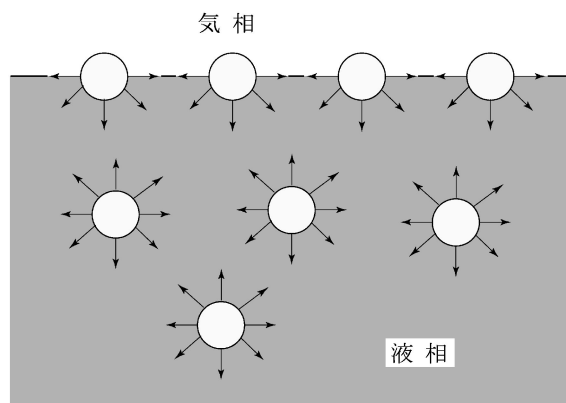


図1 液相内部と表面における原子あるいは分子の結合状態の模式図。

$u^s$ ,  $s^s$  はそれぞれ、表面に存在する過剰の内部エネルギー、エントロピーである。過剰の意味は、表面と液体内部(巨容相)との諸量の差を意味する。具体的な記述は長くなるので省略するが、例えば拙著<sup>(2)</sup>を参照下されれば幸いである。それぞれの術語は、 $f^s$  が表面自由エネルギー(=表面張力)、 $u^s$  が表面エネルギー、 $s^s$  が表面エントロピーである。なお、このエントロピー項、 $Ts^s$  は無視できない大きさの量であり、溶鉄を例にとると、1823 Kにおいて、表面張力が1800 mN/m、 $Ts^s$  項は700 mN/mとなる<sup>(3)†</sup>。

$u^s$  を表面エネルギーと称することは、表面張力の世界的権威、小野周の啓蒙書<sup>(4)</sup>、ノーベル賞受賞者、Prigogineらの名著<sup>(5)</sup>に明確に定義されている。表面エネルギーは、巨容相での内部エネルギーに相当する量である。

表面張力と表面エネルギーの混同については、筆者にも苦い思い出がある。あるいは貴重なというべきかも知れない。40年以上も前になるが、博士課程1年の時、学振の研究会で、メタル、スラグの表面張力のレビューを担当し、その発表会で、図1<sup>(6)</sup>を用いて、‘粒子間の相互作用を示す結合手の数が、表面と内部の分子とで異なる分だけ表面分子のエネルギー状態が高くなり、そのエネルギー状態の増分が表面張力に相当する’と説明した。当時の表面張力関係の日本語の書籍には、このような説明が一般的になされていた。ところが、その研究会に、小野周先生が出席されていて、‘図1に基づくそのような表面張力の説明は、多くの本でよく見受けられるものであるが、誤りである’と、はっきりと指摘されたのである。小野先生には、恩師、佐野幸吉先生が出席を依頼されたと聞いているが、佐野先生の学問全体に対する目配りの広さには、今も驚くばかりである。

### 3. 界面現象における使い分けの具体例

#### (1) ぬれ

きれいなタオルを水に部分的に浸すと、浸漬ぬれが自然に

† 文献(3)では-700 mN/mとなっているが、正しくは700 mN/mである。

起こり、水面から上方のタオルにまでぬれが進行してゆく。この現象は熱力学的に次のように説明できる。

タオルの繊維の表面張力を  $\gamma^s$ 、繊維—水間界面張力を  $\gamma^{sl}$  とすると、浸漬ぬれが起きる前後の系のヘルムホルツエネルギーの差、 $\Delta f_i^s$  は、繊維と水の間の化学反応を無視できるとすれば、

$$\Delta f_i^s = \gamma^{sl} - \gamma^s$$

$\Delta f_i^s < 0$  の場合、浸漬ぬれは自然に進行する。 $\gamma^{sl} - \gamma^s = -\gamma^l \cos \theta$  であるので ( $\gamma^l$  は水の表面張力、 $\theta$  は繊維—水間の接触角)、 $\theta \leq 90^\circ$  の場合、 $\Delta f_i^s \leq 0$  となって、浸漬ぬれが自然に生じる、あるいはその状態を保つことができ、観察結果と一致する。拡張ぬれ、付着ぬれについても同様の解釈が出来る。すなわち、 $\theta = 0^\circ$  で拡張ぬれが、 $\theta \leq 180^\circ$  で付着ぬれが自然に生じる、あるいはその状態を保つことが出来る。

それでは、表面エネルギーを用いた場合はどうであろうか。上記、拡張、浸漬、付着のそれぞれのぬれの前後の系の表面エネルギーの差をまとめて  $\Delta u^s$  で表わすことにする。 $\Delta u^s$  は、ぬれに際しての系の熱量変化を表わすものであり (系の体積は実質的に一定とみなせるゆえ)、それぞれのぬれに対応する、拡張熱、浸漬熱、付着熱に相当する。これらは全て、発熱、すなわち、 $\Delta u^s < 0$  であるとみなせる<sup>(7)</sup>。それゆえ、系にエントロピー変化がないとした場合 (エントロピー項を考慮に入れない場合)、 $\Delta u^s < 0$  であれば、全ての形のぬれは自然に生じるはずである。しかし、上述のように、 $\Delta u^s < 0$  であっても、現実には全ての形のぬれが生じるわけではなく、接触角、 $\theta$  の値次第で、自然に生じるぬれの形は異なるものになる。系にはエントロピーの変化も生じており、エントロピー項を考慮に入れないことには、すなわち、表面エネルギー項のみでは、現実のぬれについての系の平衡状態、および、自然に変化が進む方向を記述、予測することは出来ないことがわかる。

## (2) 表面張力の記述、予測

各種液体、溶液の表面張力を合理的に記述、予測することは、学問的にも実用的にも興味深い、なお今日の重要な課題である。合理的とは、学問上の原理をしっかりと踏まえたうえで、数学的に誤りのない導出過程を経て、実際の表面張力の測定結果を記述、予測するという意味である。

すでにこれまでの議論で明らかになったように、表面張力を単純に、表面エネルギー項と対応させる、あるいはそのみを考慮に入れて関係式を導出するなどの方法は、殆ど誤りに近いものであることがお分かりいただけたと思う。これについての具体的な例は長くなるので割愛するが、拙著『高温融体の界面物理化学』<sup>(8)</sup> の中でもある程度触れているので、参照下されれば幸いである。

それゆえ、表面張力を記述、予測するには、化学熱力学に基づいて、表面を含む系のヘルムホルツエネルギーを見積もることから出発するという方法が、合理的なアプローチの1つであると考えられる。筆者ら<sup>(9)</sup> は最近、この方面からのアプローチを試み、溶液の表面張力が、成分濃度の多項式関数

で表せることを明らかにした。そして、現実の低濃度鉄合金の表面張力がその多項式関数を用いて記述出来ること、従ってその式で表面張力を予測することが可能であることを示した。多項式の各項の係数は、C. Wagner が、多成分系低濃度合金の活量の記述、予測のために導入した interaction parameter<sup>(10)</sup> に相当するもので、熱力学的に意味のある量である。

## 4. おわりに

上記、3. の例は、表面張力がヘルムホルツエネルギーの表面過剰量であることに基づいて、熱力学的平衡状態にある界面を含む系に化学熱力学を適用したものである。

しかし、表面張力を、液体表面の単位長さあたりに働く等方的な力とみなして取り扱う場合には、系が熱力学的平衡、非平衡の状態に関わらず、表面張力を力の因子として用いることが可能である。静的に力学的平衡状態にある系の各種界面現象の解析の基礎になっている Laplace 式の中の表面張力、マランゴニ効果を取り扱う場合の動力学的な面に関する表面張力は、表面張力を力とみなして用いる場合の典型的な例といえる。ただ、これまでに得られている液体金属、スラグの表面張力の測定結果によれば、静的状態と動的状態との表面張力の間には、明確な相違は見出されていないようである。しかしこのことは、表面張力測定の難しさから、その相違を検出できていないだけなのかもしれない。

筆者が、ずっと昔から気にかかり、是非、研究者、技術者の皆様に考えていただきたいと思っていたことを、このような形で提起させていただいた。拙論に、誤り、疑問、異論等があれば是非ご指摘いただきたい。

## 文 献

- (1) 例えば、向井楠宏：高温融体の界面物理化学，アグネ技術センター，(2007)，11.
- (2) 向井楠宏：高温融体の界面物理化学，アグネ技術センター，(2007)，8-10.
- (3) 向井楠宏：高温融体の界面物理化学，アグネ技術センター，(2007)，94.
- (4) 小野 周：表面張力，物理学 One Point-9，共立出版，(1980)，63.
- (5) R. Defay, I. Prigogine and A. Bellemans: Surface Tension and Adsorption, John-Wiley Sons, N.Y., (1966), 23.
- (6) 向井楠宏：高温融体の界面物理化学，アグネ技術センター，(2007)，12.
- (7) 佐々木恒孝：界面化学，実験化学講座 7，丸善，(1956)，70-71.
- (8) 向井楠宏：高温融体の界面物理化学，アグネ技術センター，(2007)，92-93.
- (9) K. Mukai, T. Matsushita, K. C. Mills, S. Seetharaman and T. Furuzono: Metall. Mater. Trans. **39B**, August (2008), 561-569.
- (10) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press, Cambridge, (1952), 51-53.

(2009年11月24日受理)

(連絡先：〒809-0017 中間市桜台 1-15-17)