

液体微粒子の熱力学

徳島大・工 西岡一水

気相からの核生成における臨界核は通常 50 ~ 100 分子から成る微粒子であり、その中心部においてもバルク液相の均一な性質を持たないと考えられる。この様な微粒子に対しても表面張力の概念が意味を持ちうる事を以下に示そう。簡単のために微粒子の並進及び回転に伴う問題¹⁾にはふれない事にする。

第 1 図に示す様に過飽和蒸気中に存在する球形の液体微粒子を考える。微粒子の中心のまわりに半径 R_g の球形の仮想境界をとり、さらにその内部に立体角 ω を持つ円錐状の仮想境界をとってこれらの仮想境界によって囲まれた部分に対する熱力学的考察を行なう。仮想境界に垂直な方向には全ての物理量は均一であり、従って内部エネルギー及びエントロピーは境界の両側に均等に配分されているとみなしてよい。この様に考えると境界内部の有する内部エネルギー E 及びエントロピー S を定義する事ができる。系は熱力学的平衡状態にあるものとする、円錐部分の熱力学的性質は E を S , R_g , ω 及び分子数 N の関数として表わす事により定められる。即ち、基本方程式は

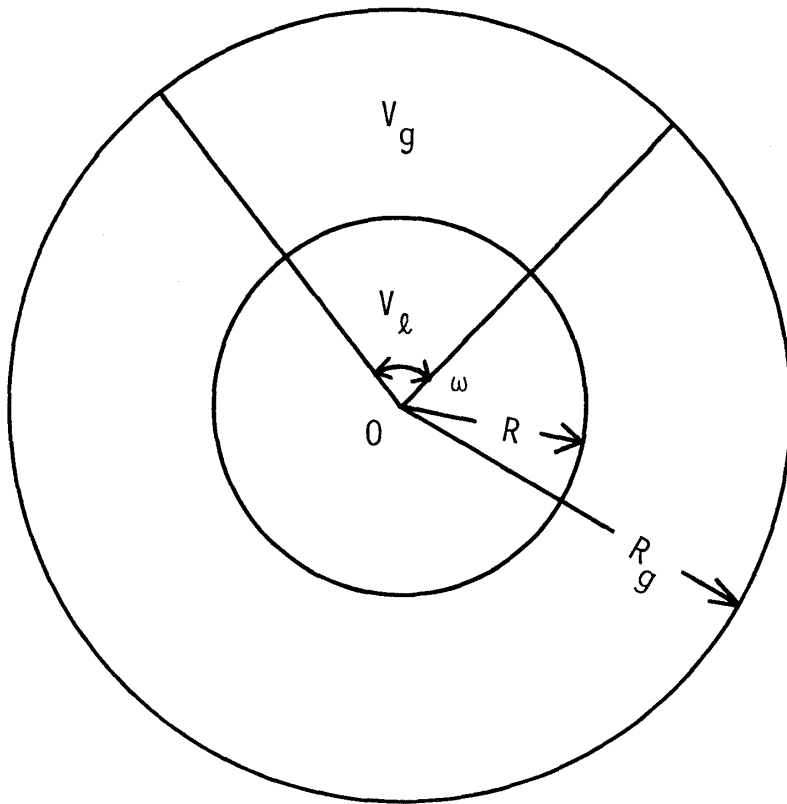
$$dE = T dS - P_g \omega R_g^2 dR_g + \sigma d\omega + \mu dN \quad (1)$$

となる。但し P_g は過飽和蒸気の圧力を表し、

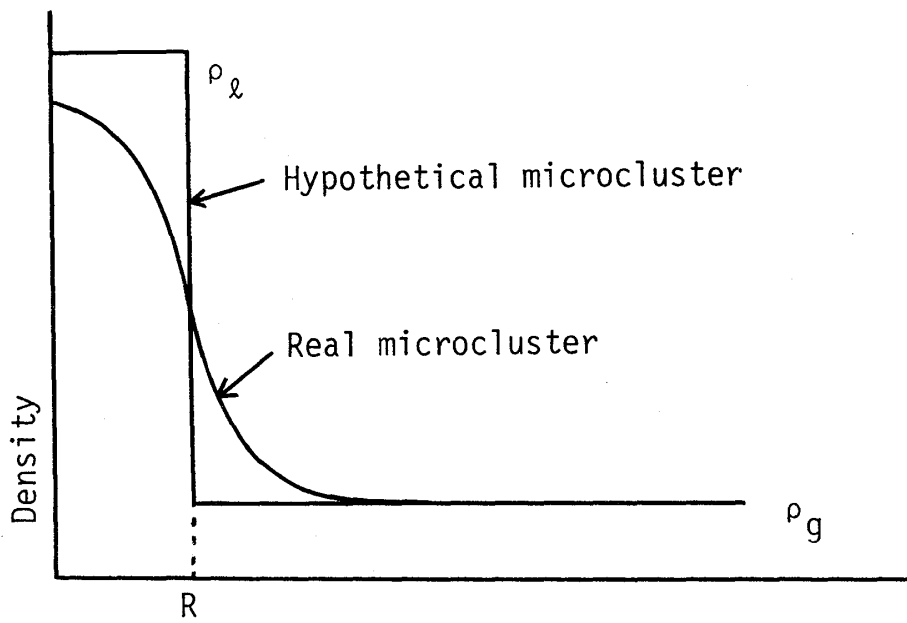
$$\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial \omega} \right)_{R, R_g, N} \quad (2)$$

である。

σ は微粒子と蒸気との界面が存在する事による複雑な効果を表しており、実際に測定する事はできない。そこで $\sigma d\omega$ を標準バルク相の挙動と測定できる量とを組み合わせる事によって表すことを考える。この目的に沿って温度 T , 圧力 P_l の標準バルク液相を導入し、その内部に球形の仮想境界によって囲まれた仮想微粒子を想定する。そして第 2 図に示す様に実際の微粒子を仮想微粒子でおきかえ、そのまわりを均一なバルク蒸気相で囲んだ仮想系を想定する。このバルク蒸気相としては実際の過飽和蒸気と等しい温度、圧力を有するものとするが、バルク液相の圧力 P_l は未定とする。仮想微粒子の半



第1図 液体微粒子とその蒸気とから成る系



Distance from the center of the microcluster

第2図 仮想微粒子と実際の微粒子との密度分布

西岡一水

径 R は実際の系と仮想系とが等しい分子数を有する様に定める。この条件は実際上次式となる。

$$4\pi R^3/3 = n v_l, \quad (3)$$

但し v_l はバルク液相の分子体積、 n は微粒子の含む分子数を表す。仮想系では界面は存在しない事に注意して欲しい。さて、表面張力 r を実際の系と仮想系との可逆仕事の差として次式によって導入する。

$$r dA = \sigma d\omega + P_l dV_l + P_g dV_g' \quad (4)$$

但し、

$$V_l = \omega R^3/3, \quad V_g' = \omega(R_g^3 - R^3)/3, \quad A = \omega R^2 \quad (5)$$

であり、 dV_g' は R_g 一定のもとでの V_g' の微分を表す。(1) 式と (4) 式とから $\sigma d\omega$ を消去すると、

$$dE = T dS + r dA - P_l dV_l - P_g dV_g' + \mu dN \quad (6)$$

が得られ、平衡状態では S , N 及び $V_g' + V_l$ 一定のもとで $dE = 0$ である事から

$$P_l - P_g = 2r/R$$

が得られる。(6) 式を R_g 一定のもとで積分する事により、

$$E = TS + rA - P_l V_l - P_g V_g' + \mu N \quad (8)$$

が得られる。 P_l 及び r は (7), (8) 式の解として決められる。標準バルク液相の化学ポテンシャルは、

$$\mu_l = \mu_e + v_l (P_l - P_e) \quad (9)$$

となる。但し μ_e , P_e は飽和蒸気の化学ポテンシャル及び蒸気圧を表す。 μ_l は実際の系の化学ポテンシャル μ とは異なり、この様な標準バルク液相を導入することにより “equimolecular dividing surface”^{2,3)} と “surface of tension”^{2,3)} との条件を同時に満足す

る様にした訳である。

Gibbs-Duhem の関係は,

$$A d r = - S^{\text{ex}} d T + N_l d (\mu_l - \mu) \quad (10)$$

但し, $S^{\text{ex}} = S - S_l - S_g$, となり, Gibbs-Thomson の式は

$$k T \ln (P_g / P_e) = v_l (3 r^{\text{em}} - r) / R \quad (11)$$

となる。但し r^{em} は “equimolecular dividing surface” によって定義された表面張力^{2,3)}である。また微粒子形成に要する可逆仕事 W は,

$$W = 4 \pi R^2 r / 3 \quad (12)$$

となる。

この様にして液体微粒子に対する表面張力 r が導入されたが, 実測できる量との関係式がなければ単なる形式にとどまる。 R が 1000 \AA を越えると (7) 式は実際の系に対する力学的平衡の式に近づき r は表面張力の実測値に近づく事が示される。しかしながら微粒子に対する r の値を実測値と関連づけるには (10) 式を出発点としての理論的研究が必要である。

参 考 文 献

- 1) 西岡一水: 日本物理学会誌 30 (1975) 515.
- 2) J. W. Gibbs: *The Scientific Papers of J. W. Gibbs* (Dover, New York, 1961) Vol. 1, pp.219-258.
- 3) S. Ono and S. Kondo: *Hand. der Phys.* 10 (1960) 134.