Gibbs による界面熱力学の考え方

西 岡 一 水*

Gibbs⁽¹⁾との出会いは、今から20年近く前 Stanford における Pound の核生成理論に関する講義の中で今だに登頂を許さずそびえ立つ熱力学の巨峰として畏敬の念をこめて紹介された時にさかのぼる。熱力学の普遍性と厳密さとに強くひかれていた筆者は早速その攻略にとり掛かったが、要求される極度の精神集中に耐えながらこれまでに触れえたのは論文の2割にも足りない50ページ程にすぎない。それでも、Gibbs 以降数多く書かれた名著といわれる書物も100年以上前の Gibbs の原典には遠く及ばないという Pound の言葉を理解するには十分であった。Gibbs 特有の抽象性と一語一句に至るまで深い含みのある簡潔な表現のもたらす難解さの故もあってかあまり読まれることもなく半ば歴史上の古典視されている原典は、熱力学の基礎および応用における本質的な概念に関して今だに最も新しい論文と言えるのではなからうか。ここでは、筆者が触れえたものの中から表面張力と臨界核生成可逆仕事との概念についての解説を試みるが、非才から Gibbs の考え方を正しく伝えていないことも十分考えられることをお断りし、読者が自分で原典に触れられることをお勧めしたい。原典の理解を助ける目的で書かれた解説として著名なもの⁽²⁾があるので、本解説と合わせて参考にされると良いと思う。

界面の熱力学

分割面と仮想系

もともと熱力学は巨視的な系を考察の対象と

* 徳島大学教授；工学部
Gibbs' Method of the Thermodynamics of Interface :
Kazumi Nishioka(Faculty of Eng. The Univ. of Tokushima,
Tokushima)
Keywords: thermodynamics, interface, surface tension, Gibbs,
dividing surface, surface of tension, critical nucleus, nucleation,
liquid microcluster, reversible work
1986年4月2日受理

し、系の境界の影響は無視できるものとの前提のもとで熱力学変数は示量変数と示強変数とに分類される。この事情は系が共存する2相から成る場合にも同様であって、例えば相律においてそうであるように、両相それぞれの巨視的諸量が考察の対象となり界面の性質自身は表に現われない。ところが、界面の性質そのものが考察の対象となる場合とか核生成現象を扱う場合には、界面の性質を取り入れた形に熱力学を拡張する必要がある。ここでは流体相の界面に限定して Gibbs⁽³⁾に従って界面の熱力学についての考察をすすめる。

図1に示す様に流体相 α, β が界面を介して共存し平衡状態にあるとする。簡単のため重力の影響は考えない。分子間相互作用の及ぶ範囲は短いので、互いに隣接する相の影響は破線で示す様に界面のごく近傍に限られると考えて良い。界面の近傍では均一でないため界面の位置を確定することができないが、分割面Sを導入することによって界面の確定した位置を定義する。例えば微小液滴と蒸気との界面においては不均一な領域の厚さが液滴のサイズと同程度となることも考えられ、従って液滴の径は明確でなくなるが、この場合にも分割面の径は確定する。分割面の位置を決める方法とか界面の熱力学的性質を分割面のもつ性質として抽象化してゆく方法について以下に考えてゆ

図1 界面における不均一領域と分割面。

くわけであるが、この分割面のもつ抽象性が界面熱力学の理解を困難にする所以である。

S に垂直に仮想境界 B_1, B_2 をとり、均一な α 相, β 相を通る位置に仮想境界 B_3, B_4 をとる。これらの仮想境界で囲まれた部分を系としてこの系に属する種々の熱力学量を考えるわけであるが、体積とか物質質量 m_i は確定するとしても、内部エネルギー ε , エントロピ η などは仮想境界の両側の物質の相互作用の効果を含むので単純には定まらない。しかしながら仮想境界に垂直な方向には均一であるから、相互作用の効果は境界の両側に等分配されたと考えることができ従って系のエネルギーおよびエントロピも確定する。

物質質量 m_i はすべての成分について独立に変えうるとすると、境界固定のもとでの系の状態の微小変分に対して次式が成立する。

$$\delta\varepsilon = t\delta\eta + \sum \mu_i \delta m_i \quad (1)$$

温度 t , 化学ポテンシャル μ_i が仮想境界の内外にわたって均一であることの証明には複雑な考察が必要であるが、ここではそれを認めることにすると、式(1)は仮想境界の内部および外部のすべてを含む巨視的系に対して同様な式が成立することからその成立が理解される。式(1)の成立にあたって変分を加える前は平衡状態にある必要があるが微小変分を加えた後の状態は必ずしも平衡にある必要はない。

界面の熱力学的性質を分割面の性質として定式化してゆく過程で次に導入される概念が仮想系の概念である。図1において、Sの両側の領域がそれぞれその側のバルク相によってSまで満たされている系を考える。すなわち、 α 相の領域はSを越えた領域にも均一なバルク α 相が存在しているかのような性質をもつものとし、 β 相についても同様とする。すなわち、仮想系においてはSを隔てた両側の領域は各々巨視的なバルク相の一部としての性質をもつものとする。従ってその内部エネルギー $\varepsilon^\alpha, \varepsilon^\beta$, エントロピ η^α, η^β および物質質量 m_i^α, m_i^β の変分はバルク相に対して成立する式を満たす。

$$\delta\varepsilon^\alpha = t\delta\eta^\alpha + \sum \mu_i \delta m_i^\alpha \quad (2)$$

$$\delta\varepsilon^\beta = t\delta\eta^\beta + \sum \mu_i \delta m_i^\beta \quad (3)$$

† この名称は Gibbs によるものではないが、その抽象性を表わすためこう呼ぶことにする。

ただし仮想境界および分割面は固定されているとした。

エネルギー, エントロピおよび物質質量について実際の系の値と仮想系の値との差は界面の存在に結びつけられ、 ε^s, η^s および m_i^s と書くことにする。すなわち

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon^s &= \varepsilon - \varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta, \eta^s = \eta - \eta^\alpha - \eta^\beta \\ m_i^s &= m_i - m_i^\alpha - m_i^\beta \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式(1)~(4)より次式を得る。

$$\delta\varepsilon^s = t\delta\eta^s + \sum \mu_i \delta m_i^s \quad (5)$$

界面を含む実際の系と仮想系との関係をより分かりやすく示したのが図2である。

図2 界面を含む系と仮想系との関係。

張力面と表面張力

式(5)を導くにあたっては図1において仮想境界および分割面を固定した条件のもとでの変分を考えたが、次にこの条件をとり去った際に式(5)に加えられる項について考えよう。均一な相を通過している仮想境界の変分は、式(1)および式(2), (3)に同一の寄与をするため式(5)には影響しないので、分割面の面積および形状の変分を考えればよい。まず形状不変のまま面積の変分を考えよう。その際、仮想境界 B_1 または B_2 の移動を伴うため、式(1)の右辺には一種の仕事の項 δW が加わる。この変分に対応する仮想系の変分はバルク相に対する体積の変分 δv^α および δv^β となるから、式(2), (3)には単に $-p^\alpha \delta v^\alpha, -p^\beta \delta v^\beta$ が加わるにすぎない。よって、式(5)の右辺には分割面の面積の変分 δs に伴って $\delta W - (-p^\alpha \delta v^\alpha - p^\beta \delta v^\beta)$ が加わることになるが、これを $\sigma \delta s$ とおくことによって σ なる量を導入する。すなわち、

$$\sigma \delta s = \delta W - (-p^\alpha \delta v^\alpha - p^\beta \delta v^\beta) \quad (6)$$

従って、式(5)は次式となる。

$$\delta\epsilon^s = t\delta\gamma^s + \sum \mu_i \delta m_i^s + \sigma \delta s \quad (7)$$

実際の系に対する仕事の項 δW には界面近傍の不均一性が複雑に影響するため、これを直接簡単な式で表わすことは望めないが、熱力学の立場としては何とか実測可能な量を用いてこれを表わし、さらにその量を他の熱力学量と関連づけたいわけである。Gibbs の方法は式(6)に示されるように δW と良くわかったバルクの量である仮想系の仕事項との差として $\sigma \delta s$ なる量を導入し、 σ が実測可能となることを期待していることになる。 δs は分割面の面積の変分であるから、実際の界面に対する項 δW を抽象的な分割面の量 $\sigma \delta s$ へとバルク相の性質の助けをかりておきかえていると言っても良い。このように界面の存在による効果を仮想系の性質との差によって表わすのは図2からも納得できる方法である。

最後に、分割面の形状の変分を考える。系は平衡状態にあるとしているので分割面の形としては球面を仮定し、変分としてその曲率 c の変分 δc をとることにすると、式(7)の右辺に $C\delta c$ が加えられる。すなわち、分割面に付随して次式がえられる。

$$\delta\epsilon^s = t\delta\gamma^s + \sum \mu_i \delta m_i^s + \sigma \delta s + C\delta c \quad (8)$$

曲率が変わると界面における分子の分布の様子が変わると考えられることから曲率の項の必要性が理解できる。

これまで分割面についてはある決め方によってその位置を確定できるものと考えてきたが、その具体的な決め方については保留してきた。その決め方については任意性があるが、ここでは式(8)における曲率の項の係数 C が零となる位置に選定する。この位置に選ばれた分割面は張力面と呼ばれ、 σ が力学的張力として測定されうる量となることに密接に関係している。よって、張力面に対して次式が成立する。

$$\delta\epsilon^s = t\delta\gamma^s + \sum \mu_i \delta m_i^s + \sigma \delta s \quad (9)$$

張力面の位置に分割面を選ぶことが常に可能であり、かつそれが物理的界面の不均一領域内に位置することが Gibbs によって考察されている。

上述のように図1の系に対して界面の変分をも考慮に入れると次式が成立する。

$$\delta\epsilon = t\delta\gamma + \sum \mu_i \delta m_i + \sigma \delta s - p^\alpha \delta v^\alpha - p^\beta \delta v^\beta \quad (10)$$

系が平衡状態にあるための条件は、熱力学第2法則によって

$$\delta\epsilon)_{\eta, m_i, \text{boundary}} = 0 \quad (11)$$

で与えられ、これを式(10)に適用すると

$$\sigma \delta s - p^\alpha \delta v^\alpha - p^\beta \delta v^\beta = 0 \quad (12)$$

を得る。ただし、界面の変分を考えるに際しては図1の仮想境界 $B_1 \sim B_4$ は固定されているとの条件が課されるので、変分としては張力面のそれに垂直な方向への移動 δl をとると式(12)より次の結果を得る。

$$p^\beta - p^\alpha = 2\sigma/R \quad (13)$$

ただし α 相は界面の凸側の相とし β 相は凹側とする。また R は張力面の半径である。

式(13)は張力面の位置にとられた分割面を張力 σ をもち剛性のない膜とみなしたときの力学的つり合いの式であり、 σ の値を力学的方法によって実測しうることを意味する。この理由により σ は表面張力と呼ばれる。式(13)が成立するのは分割面として張力面を選んだ場合に限られるが、巨視的な系では界面での不均一領域の厚さは R に比べて無視できるので、張力面の径は事実上界面の曲率半径として実測されうる。このようにして、界面の面積の変分に伴う複雑な仕事の項 δW を巨視的方法によって実測可能な量 σ を用いて表わすことができたわけである。

式(9)は平衡状態にある系に対して加えられる任意の変分について成立し、変分の加わった状態は必ずしも平衡状態である必要はない。微小変化を生じた後も系が平衡状態にある場合には微小変化を表わすのに δ の代りに d を用いることにすると

$$d\epsilon^s = t d\gamma^s + \sum \mu_i d m_i^s + \sigma d s \quad (14)$$

がえられる。界面に沿って均一な性質をもつとして、式(14)を張力面の面積零から s まで積分すると

$$\epsilon^s = t\gamma^s + \sum \mu_i m_i^s + \sigma s \quad (15)$$

を得る。これはバルク相に対して成立する式

$$\epsilon^\alpha = t\gamma^\alpha + \sum \mu_i m_i^\alpha - p^\alpha v^\alpha \quad (16)$$

$$\epsilon^\beta = t\gamma^\beta + \sum \mu_i m_i^\beta - p^\beta v^\beta \quad (17)$$

と類似の式である。

微小系について

過飽和蒸気中に生成する液相臨界核の様に一方

図3 微小系の界面.

の相が微小な場合を次に考える. この場合には図3に示す系について考えるとよい⁽⁴⁾. $B_1 \sim B_3$ は仮想境界を示し, 破線の内側が不均一な領域を示す. 液滴は球形とし, その中心部においてもバルクβ相の均一な性質に達しない程に微小とする. この場合にも図1の系と同様な考察によって張力面を分割面として式(9), (13)および(15)などが得られる. 式(13)において p^β は仮想系の圧力であるから, 微小液滴中心部の圧力ではなくα相と同一の温度と化学ポテンシャルを持つバルクβ相の圧力を意味することには注意を要する. 微小系の表面張力 σ の値は巨視的なβ相に対して実測されたものとは異なる可能性がある⁽⁴⁾.

臨界核生成可逆仕事

図4に示すように巨視的なα相の内部に微小なβ相が生成するという核生成の問題では, 界面の考察が主要な地位を占める. 系は平衡にあるとし, 従って温度 t および化学ポテンシャル μ_1 は均一であるとする. すなわち, α相中にβ相の臨界核が存在する系を考察する. β相を球形とすると式(13)が成立する.

均一なα相の内部にそれと平衡状態にあるβ相を生成するに要する可逆仕事 W^{rev} は, 全系のエントロピ, 物質質量および体積不変のもとの内部

図4 α相中に生成したβ相臨界核.

エネルギーの増分によって与えられる. 図4の実線で示すようにβ相を囲み均一なα相を通る仮想境界Bを考え, この内部のエネルギー, エントロピおよび物質質量のβ相生成前後における差を $[\varepsilon]$, $[\eta]$ および $[m_i]$ とすると, 全系のエントロピおよび物質質量を不変とすれば $-[\eta]$ および $-[m_i]$ は仮想境界Bの外部での変化量を表わす. α相は巨視的であり, β相生成による t , μ_1 の変化を無視できるとすれば, 体積一定のもとで成立する式

$$d\varepsilon^\alpha = t d\eta^\alpha + \sum \mu_i dm_i^\alpha \quad (18)$$

より $-t[\eta] - \sum \mu_i [m_i]$ は仮想境界Bの外部でのエネルギー増分を与え, 従って W^{rev} は次式によって与えられる.

$$W^{\text{rev}} = [\varepsilon] - t[\eta] - \sum \mu_i [m_i] \quad (19)$$

$[\varepsilon]$, $[\eta]$ および $[m_i]$ の意味と ε^s , η^s および m_i^s の意味とを考えあわせ, 式(15)~(17)を考慮に入ると式(19)は次のように変形される.

$$W^{\text{rev}} = \sigma s - v^\beta (p^\beta - p^\alpha) \quad (20)$$

ただし s はβ相臨界核の張力面の面積, v^β は張力面内部の体積を表わす. 結局, 臨界核生成可逆仕事は式(20)によって与えられることがわかる⁽⁵⁾.

式(20)の右辺第1項および第2項の意味をより明白にするため Gibbs に従って以下の可逆過程を考える. 図5に示すようにα相の内部に巨視的なβ相が存在するとし, 圧力差を保つためにβ相は膜でおおわれ可逆仕事源によって圧力 $p^\beta - p^\alpha$ が及ぼされているとする. この膜は自由に物質を通す性質をもち, 系は平衡にあるとする. この膜を通してα相からβ相へと可逆的に物質を移し, β相の体積を v^β だけ増加させる. 両相において化学ポテンシャルは等しく, またβ相は巨視的であるからこの体積増加に伴う表面積の増加は無視でき, 従ってこの過程に要する可逆仕事は $-v^\beta (p^\beta - p^\alpha)$ となり式(20)の第2項がえられる.

図5 臨界核生成可逆仕事におけるバルク項の意味.

図6 界面生成の可逆過程.

次に、図6に示すように、 β 相を α 相の中に v^β の量だけ可逆的に押し出すために β 相を包む膜に小さな孔をあけそして閉じる過程を考える。物理的には無論分子の不均一分布を伴う界面が生じるが、既述のようにこれは張力 σ を有する張力面とその両側をみたすバルク相とでおきかえられる。図6に示すように孔のふちに $\sigma \cos \theta$ なる力を可逆仕事源によって及ぼせば、式(13)によって系は平衡にあることがわかる。よって、張力面の半径 R をもつ β 相を可逆的に押し出すに際して、孔の

ふちにおいてなされる仕事は $4\pi R^2 \sigma / 3$ と計算され、膜を押すに要する仕事は $v^\beta (p^\beta - p^\alpha)$ となる。この和が界面生成に要した可逆仕事であり、式(13)を用いると $\sigma s / 3 + v^\beta (p^\beta - p^\alpha) = \sigma s$ となって式(20)の第1項を得る。

以上の考察によって式(20)第1項の界面生成仕事の意味および第2項のバルク仕事の意味が明らかになった。同じ t, μ_i を有するバルク相について $p^\beta > p^\alpha$ が成立するときに限り α 相から β 相への相変態が可能であることがわかる。ゆらぎの熱力学により核生成頻度は $\exp(-W^{\text{rev}}/kt)$ に比例する⁽⁶⁾。

文 献

- (1) J.W.Gibbs: *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Vol.I, Dover, New York, (1961), p.55-349.
- (2) J.Rice: *A Commentary on the Scientific Writings of J. Willard Gibbs*, Vol.I, Ed. by F.G.Donnan and A.Haas, Yale Univ. Press, New Haven, (1936), p.505-708.
- (3) 文献(1), p.219-237.
- (4) K.Nishioka, *Phys. Rev. A*, 16(1977), 2143.
- (5) 文献(1), p.252-258.
- (6) 西岡一水: 日本物理学会誌, 30(1975), 116.

<新 刊 案 内>

The Making, Shaping and Treating of Steel 10th Edition/Latest Technology

W.T.Lankford, Jr., N.L.Samways, R.F.Craven, H.E.McGannon 編

本書は1919年に初版が刊行されて以来、すでに23万部以上出版され、鉄鋼関連の技術者、研究者に広く読まれてきた“鉄鋼のバイブル”のような著名な書物である。今回は第10版の改訂版でU.S.Steel社の約60名の研究者、技術者によって書かれたものをAISE (Association of Iron and Steel Engineers)から出版されたものである。

1971年の第9版が出版されて以来、鉄鋼業をめぐる情勢は第3世界における工業化、1973年の石油危機による省エネルギー、環境改善と大きく変わっており、大幅な増補改訂が加えられて今回第10版が出版された。

その内容は書名の示すとおり、鉄鋼に関する最新の技術ならびに学術の実際面に役立つ資料を集大成したもので、鉄鋼技術全般を総合的体系的に集録したものである。第9版と比べて新しく2次精錬、連続鋳造の2章が加えられ全章53章から成り立っており、1984年までの新しい文献が引用されている。日本鉄鋼協会の鉄鋼便覧と同類の内容の書物であるが、現場技術の

写真が多く引用されており、図もわかりやすく説明されている。

内容は膨大なので簡単に書けないが、耐火物、原燃料、選鉱、フラックス、スラグ、スクラップ、フェロアロイ、製鉄製鋼法およびその物理化学、直接製鉄、溶融還元、電気炉製鋼法、2次精錬、凝固、連続鋳造、塑性加工、鉄鋼材料、鋼板、条鋼、線材、冷熱間圧延、腐食防食、表面処理、めっき、鍛造、鋳造、熱処理、構造、耐熱鋼、高張力鋼、ステンレス鋼、鋼材の評価法、各種試験法、切削性等である。

個人で所蔵するような書物ではないが、鉄鋼に携わる技術者、研究者にとって、又、関連の産業界の方々にも十分活用できる書物である。第9版よりも新しいデータが引用され内容も書き変えられているので鉄鋼を扱う諸会社、研究者、大学に備えておくことは意味のあることである。(H.S.)

[19×27.5cm 1572頁 1985年 US\$ 125.00
Association of Iron and Steel Engineers: Suite 2350,
Three Gateway Center, Pittsburgh, Pennsylvania,
USA]