

吊環法による表面張力の測定

—大学課程における物理学実験教育—

内藤勝之・鈴木昭弘

信州大学繊維学部共通講座

§1 はじめに

異なる物質間の界面現象を取り扱うことは、非常に困難なことであると同時に、また、楽しいことである。日常、眼にふれる現象ではあるが、深く考えれば、分子間の相互作用とそれにもとづく運動の様式を理解することに結びつかざるを得ないからである。自然科学系の大学生は、一・二年次に物理学及び物理学実験において、界面現象の最も簡単な例として、水やアルコールと空気の間で見られる現象を観察する。すなわち、「水やアルコールの表面張力の測定」というテーマを通し、その現象の理解を深めるわけである。

表面張力の簡便な測定方法として、毛管を用いるもの、吊環を用いるものをあげることが出来る。私たちは、後者の方法での表面張力の測定をテーマとして採用している。ここで、学生実験を指導する立場から、今一度、考えて見る必要のある問題を個条書にしてみよう。

- (1) 水の表面張力は、教科書に述べられている式を用いて計算した場合、私たちが用意している吊環では公表されている数値と比較して、常に小さめに得られる。しかし、アルコールに関しては、その再現性は、ほぼ満足すべきものである、
 - (2) それにもかかわらず、市販の学生実験用の装置は、直接表面張力の大きさを表示するものまで現われている。一つ一つの基本的測定量を積みあげて、間接的に表面張力を求めるといふ、教育的視点を軽視する方向へ進んでいるように見られる、
 - (3) 熱電対やサーミスターを用いて、局所的瞬間的温度測定が、比較的容易になったことを踏まえ、学生実験用の簡単な装置を用いても表面張力の温度依存を的確に見ることが可能になったと思われる、
- などをあげることが出来る。

今回の報告では、私たち自身、注意深く実験を行なうことにより、(1)の問題を検討する。歴史的には1926～1930年に、定量性に耐えうるには、どのような補正をすればよいか、詳細な報告と、それにもとづく補正表があることが知られている¹⁾。アルコールは表面張力が比較的小さいため、以下述べる補正もそれに比例して小さい。本論文では水の表面張力の測定を中心に取りあげる。ここでは、学生実験の立場から、理解しやすいデータ処理の方法を提示する。次に、簡単な工夫で、表面張力の温度依存を、室温から60°Cの範囲で測定することができることを見ることにする。そこでの実験から、温度

依存は、充分精度よく測定されることを知ることができよう。私たちは、これを踏まえ、今年度の学生実験から、水の表面張力の温度依存の測定をテーマとして付加した。このことにより、水の分子間力が、温度の上昇とともに、見かけ上、弱くなることが理解でき、専門課程の教育にも、充分役にたつと考えたからである。

次の節では吊環法による実験方法を、第三節では、吊環法によるデータ処理の方法を述べる。また、第四節では私たちの行った実験の結果と議論、最後の節では結論が述べられる。

§2 吊環法による実験方法

装置は輪環と表面張力による荷重を測定する秤から成っている。秤に、ばねの伸びを用いるものと、ピアノ線の振れを用いるものがある。ここでは後者を用いた代表的なものとして、Du Nöuy 型の測定装置を使用する。写真(1)にその全体を示す。中央上部に見える円形が目盛板を含む装置が振れ秤で、その中心から後方にピアノ線が張られている。ピアノ線の振れと連動する様、輪環を吊るす棹が左の方に出ているのが見える。左

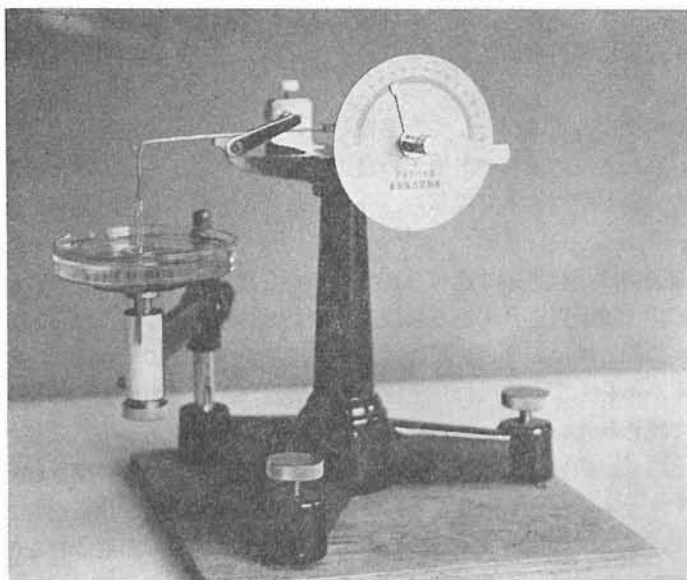


写真 1

のシャーレに測定する試料が入れられている。シャーレは輪環に較べ、充分広くなければならない。シャーレを乗せる台は、下方のねじによって上下するようになっている。ねじを固定するささえに、白く見えるのは、私たちが取りつけた目盛である。これは、輪環がピアノ線の振れに抗してどの程度の高さまで耐えられるか知るために取りつけたものである。(通常測定装置にはこの目盛はない。詳しくは次の節を参照。) さらに精度よく測定するには、ねじを利用し、マイクロメータ化することも可能である。またこの写真には見えないが、実験を行う際には、試料に、熱電対型式の温度計の

センサーを固定する。

実験の手順を説明する。

- (1) 振れ秤の弾性定数を決定する。
 - (i) 白金製輪環を棹につるし、秤の目盛を零点に調節する。
 - (ii) ピアノ線に張力を与えた後、棹が支持面をわずかに離れるようにする。
 - (iii) ライダー型の分銅を、輪環をつけた状態で、棹に吊るす。すると棹は支持面につくので、ピアノ線を振り、再び秤りが支持面をわずかに離れる状態にする。その時の振れ角を目盛板により読む。
 - (iv) 分銅を取り替え、この操作を繰り返せば、分銅の質量と振れ角の関係が求められる。グラフに描けば、Hookeの法則が成立している範囲かどうかを知ることができる。それを確かめた上、質量と振れ角の関係、弾性定数を最小自乗法により求める。
- (2) 輪環の外径、内径を遊動顕微鏡を用いて測定する。
- (3) 輪環が液体を離れる瞬間の荷重とその時の液柱の高さを測定する。
 - (i) 輪環を棹に吊るした状態で、目盛板が零点を指示していることを確かめる。
 - (ii) 輪環がシャーレ内の試料に接するよう、試料台をあげる。その時の台の位置を目盛から読み取る。
 - (iii) 次に台を下げると棹は張力により支持面につくので、ピアノ線を振り、棹が支持面よりわずかに離れる状態に戻す。この操作を繰り返せば、終には、ピアノ線の振れによる荷重の方が上まわり、輪環は液面を離れるようになる。その時の振れ角と、シャーレ台の位置を読み取る。

§ 3 吊環法によるデータ処理の方法

今、円環を液面から dx だけ引き上げるに要する力を P とする。その結果、液面も張力により、 dx だけ引き上げられる。必要な仕事は

$$dW = P dx \quad (1)$$

である。また、その時の液面の面積の増加 ds は円環の外半径を r_1 、内半径を r_2 とする時、引き上げられた液柱が同心円柱であると仮定すれば、

$$ds = 2\pi(r_1 + r_2) dx. \quad (2)$$

式(2)の dx を式(1)に代入すれば、 dW と ds が比例している事が理解される。その比例係数は

$$T = \frac{dW}{ds} = \frac{P}{2\pi(r_1 + r_2)} \quad (3)$$

と書け、 T を表面張力という。この単位は式(3)からわかるようにCGS系では [dyn/cm] であり、液面に垂直に引き上げる力とは逆にかかる力である。式(3)に、直接、荷

重 P と r_1 , r_2 の測定値を代入すれば、表面張力が求められる。 P と T は比例するので、ピアノ線の振れ角 θ と T もまた比例する。そのため、直接、振れ秤の目盛に張力 T の値を目盛ることができる。温度や気圧のように簡単に表面張力も測定することが可能であるというわけである。最近の市販されている装置の原理である。しかしこの方法では次に述べるように $r_1 \sim r_2 \sim 1\text{cm}$ 程度の輪環では、試料が水の場合、 $\sim 5\%$ 程度、常に大きめに評価される。

今まで述べたことの中で、全く考慮の対象外だったのは、輪環によって引きあげられた液柱の重さである。当然この量は、表面張力とともに液柱の引き上げに要する荷重となる。液柱の形が、同様に同心円柱であると仮定すれば、図1のように、輪環が引きあげられる瞬間の力の釣合いの式は

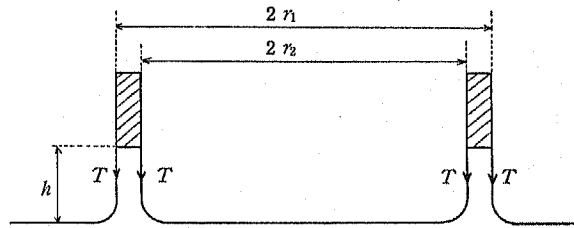


図 1

$$P = 2\pi(r_1 + r_2)T + (\pi r_1^2 - \pi r_2^2)h\rho g \quad (4)$$

となる。ここで h は液柱の高さ、 ρ は試料の測定温度での密度、 g は測定地点の重力加速度である。式(4)を変形すれば

$$T = \frac{P}{2\pi(r_1 + r_2)} - \frac{r_1 - r_2}{2}h\rho g \quad (5)$$

となり、第一項が式(3)に対応していることが理解できる。また第二項は負の量であることから第一項目だけでは、常に大きめに評価されることも納得できるのである。液柱の高さ h の測定のために、私たちは、試料を乗せる台の支持棒に目盛りをきざんだわけである。ばね秤を用いての表面張力の測定法の中で通常、述べられているのはこの方法である²⁾。

式(5)に、実際の測定値を入れてすぐ気がつくのは次の点である。水の例では第二項が、実に第一項の10%を超えることである。そのため、小野周氏は、この方法は余り精度はよくないと述べている³⁾。つまり、今度は、常に小さめに評価されることになる。

この方法を用いて、もう少し、精度よく表面張力、特に、簡単だが、不正確にしか求められないといわれている水の表面張力を求める方法を考えて見ることにしよう。まず、図1を見て、疑問に思うのは次の瞬間どうなるのだろうかという点である。ある教科書などは図2のように描いている⁴⁾。はたして本当だろうか？ 写真2, 3を見てみよ

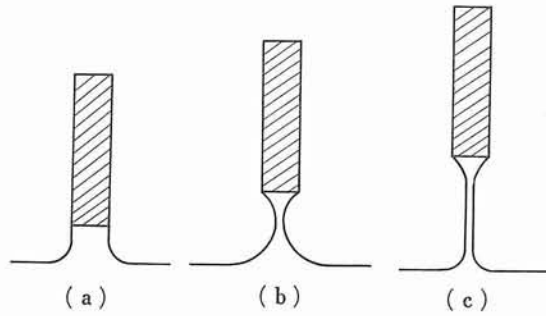


図 2

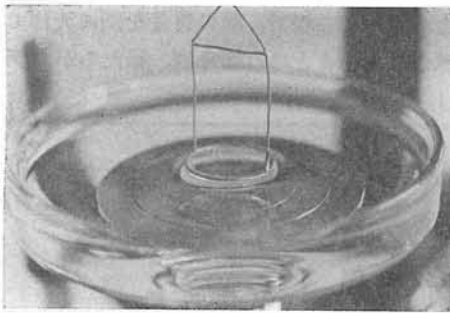


写真 2

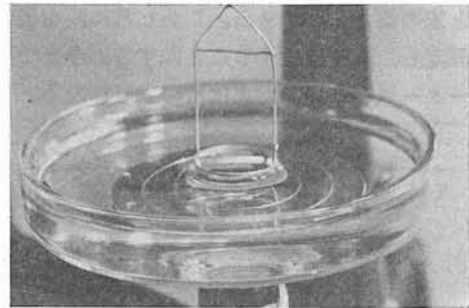


写真 3

う。写真2は、円環とともに液柱が盛り上がっていることを示し、写真3は、液柱が切れる直前である。明きらかに液柱は輪環の内側に引きこまれている。次の瞬間、輪環の半径が小さい場合は膜を張るといふ、私たちがよく見なれている現象である。このことから図2は、明きらかに、輪環であることを無視した図であり、図1は、実験の観察からの次の帰結を想像し得ない図となっているといふことができる。内側に液柱が引きこまれるという現象は、単位角度あたりの張力が、輪環の外側で内側より大きくなるため、液柱は外側から切れ出すということによる。液柱が切れる瞬間の、液柱の質量は、液柱が円柱と仮定した場合よりも、小さいと考えざるを得ない。またそのため、表面張力の内向きの成分があらわれ、その大きさは、輪環があがればあがる程大きくなる。この力により液柱は内側に引きこまれる。表面張力の内向きの成分を考慮すれば、式(5)は $r_1 \approx r_2$ の下では、

$$T \cos \theta = \frac{P}{2\pi(r_1 + r_2)} - \frac{r_1 - r_2}{2} h z \rho g \quad (6)$$

と見積ることができる。ここで $T \cos \theta$ は垂直成分であり、 z は液柱を同心円柱と見なしたことから補正項である。式(6)で現われる $\cos \theta$ を直接測定することは困難である。しかし、 r_1, r_2 の小さな輪環を用いれば、第一項だけで、すでに公表されている表面張力より、小さくなることを指摘することができる。このような例もあわせて、次の

節で見ることしよう。

もし、 $\cos \theta \sim 1$ と近似できる、輪環を用いたと仮定すれば、次に問題となるのは、式(6)で現われている補正項 ε をどう見積るかである。ここでは次のように考えることにする。輪環を静かに引きあげれば、膜が張られることに着目する。この膜の持つ質量を知ることができれば、それと、液柱を同心円柱と仮定した時の比を、 ε とおく。もし、表面張力計の棹があがった時、膜が張っておれば、その荷重を振れ秤りで測ればよい。それを P' とおけば式(4)、式(5)から

$$T = \frac{P - P'}{2\pi(r_1 + r_2)} \quad (7)$$

と求めることができる。しかし常に膜を張るとは限らないので、膜の質量を別に天秤で測定し、 ε を評価することにする。今まで述べたことをまとめれば今回、私たちが、データ処理に用いた式は次のようになる。

$$T = \frac{P}{2\pi(r_1 + r_2)} - \frac{r_1 - r_2}{2} h \varepsilon \rho g \quad (8)$$

§4 結果と議論

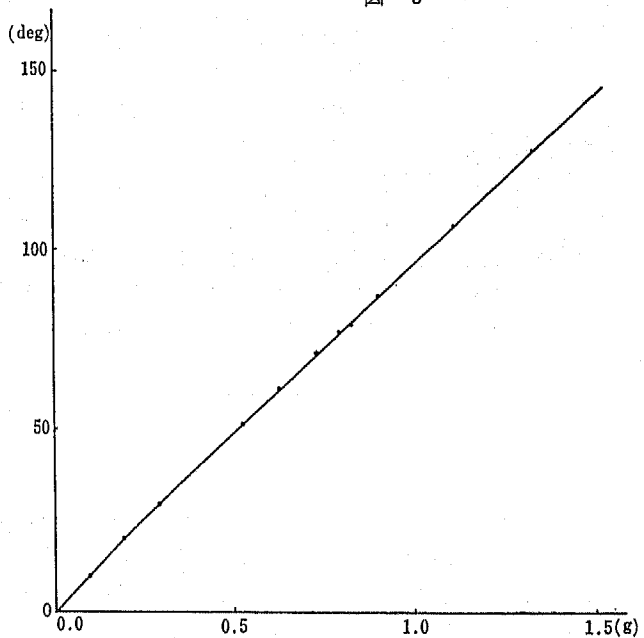
(1) 振れ秤の弾性定数の決定

表1に、振れ秤の目盛表示(角度は度)とライダー型の分銅の質量の関係をのせる。

表 1

分銅の質量 (g)	振れの角 (deg)
0	0
0.0965	10.0
0.1881	20.4
0.2846	30.3
0.4960	53.6
0.5925	64.1
0.6841	74.9
0.7500	81.4
0.7806	83.5
0.8465	92.2
1.0346	113.7
1.2460	135.2

図 3



それをグラフにプロットしたのが図3である。この図から一本の直線により、データを整理することができることは一目瞭然であろう。Hookeの法則がよく成立していることが理解できる。最小自乗法により、その直線の勾配を求めれば

$$m = 9.2028 \times 10^{-10}(\text{g}) \tag{9}$$

と表すことができる。この式により、角度を求めれば、振れ秤にかかった荷重を算出することができる。

(2) 輪環を三個用意し、A, B, Cリングと名づける。A, Bはその半径が1cm付近のもの、Cは0.6cmと小さいものである。それぞれの外半径、内半径を遊動顕微鏡で測定した結果を表2にのせる。数点で、外半径、内半径を測定して、よく円形を保っていることを確認した。(誤差1%以内)

表 2

リング	$\bar{r}_1(\text{cm})$	$\bar{r}_2(\text{cm})$	$\bar{P}(\text{dyn})$	$\bar{h}(\text{cm})$	$T(\text{dyn/cm})$	$t(^{\circ}\text{C})$
A	1.0070	0.9480	925.01	0.306	72.80	21.5
B	1.0025	0.9425	914.72	0.304	72.44	21.3
C	0.6275	0.6620	557.14	0.323	67.12	21.2
				理科年表より	72.59	21.0
					72.44	22.0

(3) リング A, B, C を用いての常温の水温での、液柱の引き上げ荷重 $P=mg$ の測定結果、及び液柱の高さ h を表2にのせる。ここで重力加速度 g は、理科年表により、松本地区のもの

$$g = 979.672 \text{ cm/sec}^2 \tag{10}$$

を採用した。

(4) 補正項 z を求めるため、リングAで、膜の質量を測定した。その結果を表3にのせる。表2で測定した液柱の高さ h の平均を用い、液柱を円柱と仮定した時の質量を、あわせて表3にのせた。この二つの値の比から、ここでは、三つのリングに共通であり、また温度の依存が小さいと仮定し、

$$z = 0.29 \tag{11}$$

を用いた。

表 3

リング	膜の質量 (g)	同心円柱の質量 (g)
A	0.032	0.111

表 4

$t(^{\circ}\text{C})$	\bar{P}	\bar{h}	T
21.5	925.01	0.23	72.80
21.9	918.70	0.28	72.11
24.1	918.70	0.31	72.12
26.1	904.28	0.31	71.19
27.1	902.47	0.26	70.96
28.4	901.57	0.29	70.98
29.7	896.16	0.26	70.79
31.2	888.95	0.31	69.78
41.8	866.41	0.31	67.96
47.4	864.61	0.28	68.07
57.0	843.87	0.23	66.80

(5) 次に、リングAを用いて、水温が 60°C から、常温の間で、冷える過程の任意の水温での、引きあげ荷重 P を測定した。その結果を表4にのせる。

これらの表から、式(8)に従って、水の表面張力を計算する。表2に、常温での結果をリングA, B, Cについてのせる。比較のため、理科年表に記載されている値も、あわせてのせる。リングA, Bともよく、その値を再現していることがわかる。リングCは、式(8)の第一項で、すでに経験値より小さい。このような例では、結果から式(6)を用いて、液柱が切れる瞬間の、輪環での垂線と、液柱の角度 θ を求めることができる。ここでは $\theta \cong 23^{\circ}$ である。模式的な図を描くと、図4のようになるのであろうか。いずれにせよ、輪環の半径が1cm程度の大きなものでは、筆者らが考えていた以上によい精度で表面張力を測定することが可能である。

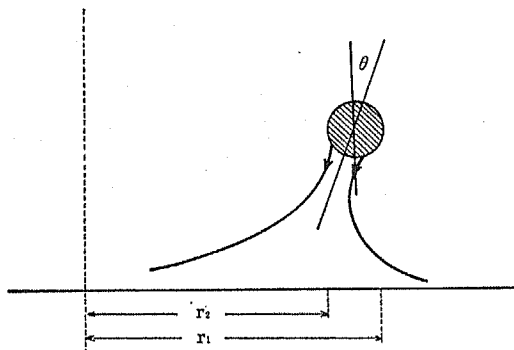


図 4

この点をふまえ、各、水温での表面張力の測定結果をのせたのが表4の右であり、グラフに描いたのが図5である。図には、理科年表から引き出した値を Δ 印でのせてあ

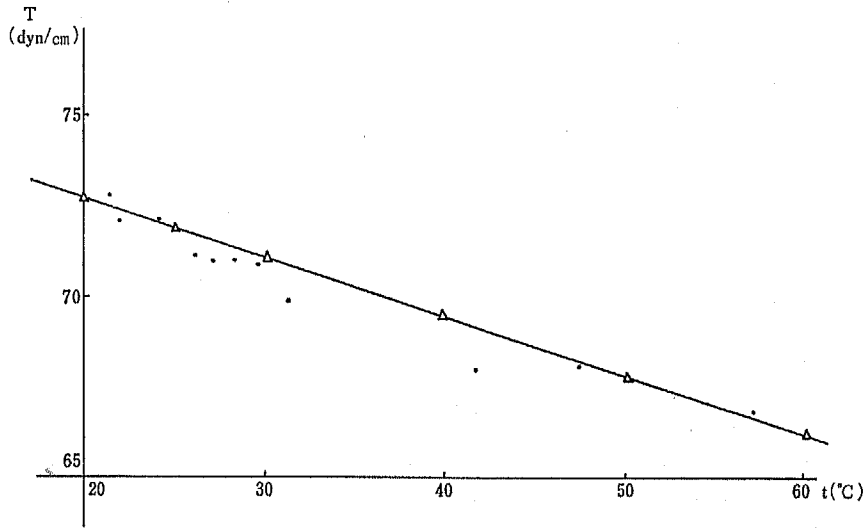


図 5

る。この程度の単純な補正としては、よく経験値を再現しているといえよう。表面張力の温度依存を示す実験式としては、片山・グッゲンハイムの式が知られているが、水の場合、グラフの点から見られるように、このような狭い温度変化の範囲では充分、一次式で近似することができる。すなわち

$$T = T_0 + \alpha t \quad (12)$$

とおくことができ、ここで t は $^{\circ}\text{C}$ であり、 α は比例係数である。また T_0 は 0°C の水の表面張力である。グラフから見てわかるように、 α は負の量である。測定結果から、最小自乗法を用いて求めた T_0 、 α は

$$\begin{aligned} T_0 &= 75.65 \text{ dyn/cm} \\ \alpha &= -0.165 \text{ dyn/cm}\cdot\text{deg} \end{aligned}$$

であり、公表されている値 $T_0 = 75.64 \text{ dyn/cm}$ 、 $\alpha = -0.16 \text{ dyn/cm}\cdot\text{deg}$ (20°C) とよい一致を見ている。

§5 結 論

大学二年次に教科として取入れられている、物理学実験の一つのテーマである「表面張力の測定」を取りあげた。ここでは、最も簡単な方法の一つである吊環法の実験方法及びデータ処理の方法を観察にもとずいて、改良する一試案を提示した。その結果、5～10%の誤差が、必然的に生まれていた、今までの方法に比べ、それを1%以内に押さえることが可能であることを示した。また、物理学実験教育の中に取り入れられたこ

とのない、表面張力の温度依存も学生実験の域内で精度よく測定することが可能であることを示した。この実験を加えることにより、繊維学部の学生が、専門課程や卒業論文で行う、溶液を使った実験への興味を増すことが期待される。

最後に、本実験を行うにあたり、振れ秤のねじを新しく製作して下さった繊維機械学科の村瀬隆氏に深く感謝します。この秤は、毎日、学生実験が行なわれれば、約1年でねじがすり切れてしまうものであり、これまでも村瀬隆氏にお世話になったことを付記します。また、本論文の原稿を精読して下さい貴重な助言を頂いた、繊維工業化学科の渋谷泰一氏に心から感謝します。

引用文献

- (1) 日本化学会実験化学講座7「界面化学」(1956), p.14とその索引。
- (2) 例えば吉田卯三郎, 武居文助, 物理学実験(1968), 三省堂 p.79
- (3) 小野周, 表面張力(1980), 共立出版 p.57
- (4) 関根幸四郎, 物理実験法(1978), コロナ社 p.181

Summary

On the Measurement of Surface Tension by the Ring Method

Katsuyuki NAITO and Akihiro SUZUKI

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, 386

Experimental physics in general arts takes the measurement of surface tension by the ring method as one of the typical themes in our university. But all the reports of students tell us that the results for water include systematic errors free from experimental instruments.

We propose a new data analysis method which can remove such errors. An essential point is to estimate correctly the mass of lifted water by the ring. We can obtain easily the temperature dependence of surface tension for water by the use of this method.