

# 第3章「表面張力、相溶性、混合状態の理解」

佐々木 裕

ここから三章にわたって、粘着特性を理解するために必要となる物理的な知識について説明します。このパートでは、表面張力と濡れ、相溶性と溶解度パラメタ、および混合状態と自由エネルギーとの関係について説明します。

## 1 表面張力とはなにか？

表面張力についての考察と濡れとの関係についてということから始めましょう。

### 1.1 表面張力の古典的理解

表面張力については、古典的な理解から話を進めます。自然現象の観察から始めましょう。たとえば、水滴が丸くなる現象や、コップの水が縁を超えて盛り上がる現象、また一円玉が水に浮かぶ現象などがあります。



図 1: 各種の自然現象

#### 1.1.1 力としての理解

これらの実際の現象から、表面張力を力として捉えると、以下のように考えることができます。

- 液体の表面に張り詰めた力をイメージし、
- 表面を小さくしようとする力とも考えて、
- 「表面の 1cm の長さを横切る力 (dyne/cm)」と定義

つまり、古典的には、液体の表面に何かが引っ張る力があるというイメージから始め、それが表面を小さくしようとする力であると考えたわけです。このような考え方の端緒となったのは、Thomas Young による 1805 年の報告「An Essay on the Cohesion of Fluids」とされています。

### 1.1.2 Young 式のイメージ

表面張力の「単位長さを横切る力」という定義は、直感的な理解が困難かもしれません。固体表面での濡れをイメージした Young の式(式 1)で考えると、力のつり合いという感覚が理解できます。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1)$$

この式は、液体がある表面に落ちて丸くなる状態を対象として、液滴と固体表面と気相との間で、以下のような力の釣り合いが成立すると考えます。各添字は、固体、気体、液体を表し、液体と気体の間に働く力を示します。

- $\gamma_{SV}$  は固体 ⇄ 空気
- $\gamma_{LV}$  は液体 ⇄ 空気
- $\gamma_{SL}$  は液体 ⇄ 固体

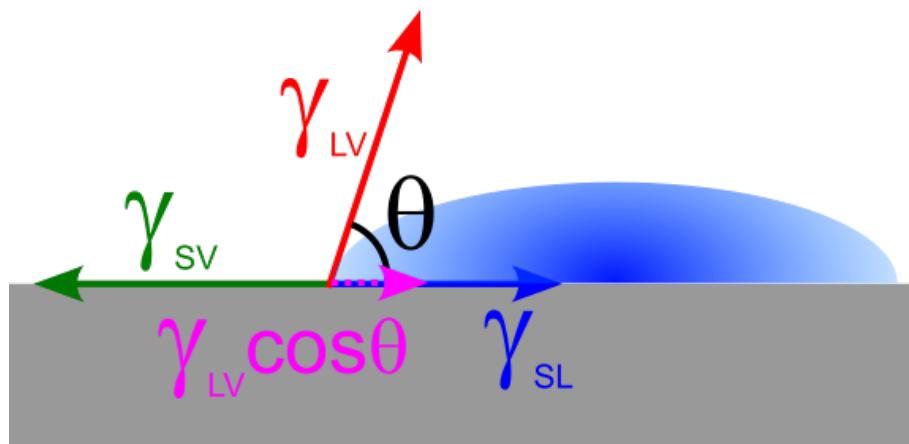


図 2: Young の式での釣り合い

このような力のつり合いを考えると、単位長さあたりの力という考え方たも一応の納得はできます。

## 1.2 表面張力の現代的理

歴史的に振り返ると、表面張力は仕事量、そして、エネルギーとして考えるようになると展開されていきます<sup>1</sup>。その展開の流れを見ていきましょう。

### 1.2.1 Maxwell の枠

この字状の針金の枠に可動棒を乗せてその囲まれた面に石鹼膜を貼った、Maxwell の枠として知られた実験装置があります(図 3)。このような装置から、以下のように考えることができます。

- 可動する棒には表面に平行に、膜を収縮させる向きに力  $F$  が働く。
- この力と釣り合うように微小長さ  $\Delta x$  だけ引き伸ばす。
- 液表面を単位面積広げる仕事量を表面エネルギーと定義。

<sup>1</sup> この考えは、Dupré により提案されたようです。

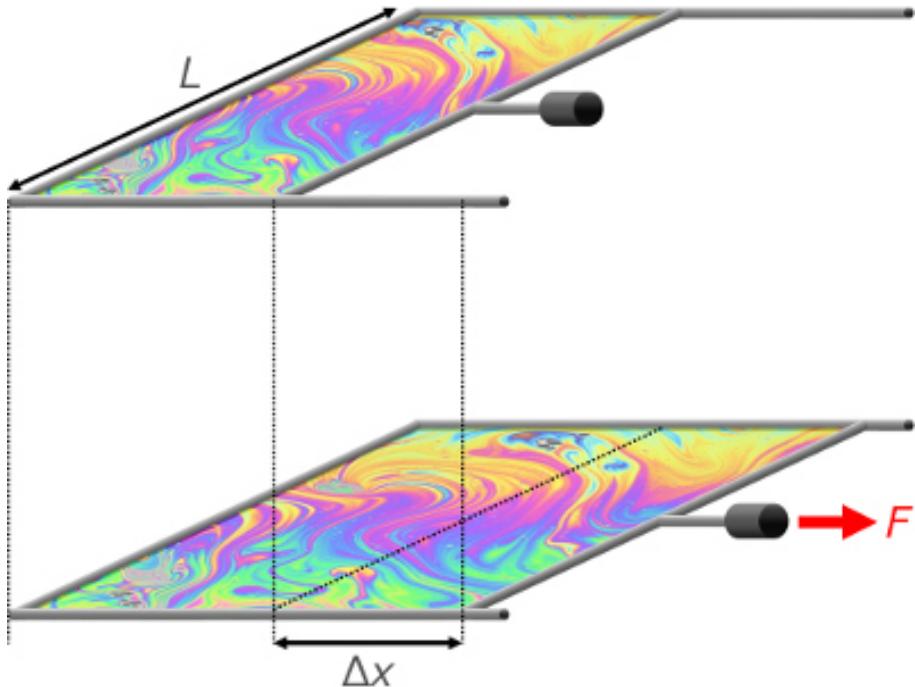


図 3: Maxwell の枠

この表面エネルギーの定義を数式で書けば以下となります。

$$\begin{aligned}
 \text{表面エネルギー} &= \text{液表面を単位面積広げるエネルギー} \\
 &= \frac{\text{必要な力} \times \text{距離}}{\text{拡張面積}} \\
 &= \frac{\Delta x \cdot F}{\Delta x \cdot L}
 \end{aligned}$$

この式を見れば、単位長さあたりの力 (N/m) と単位面積あたりの仕事量 (J/m<sup>2</sup>) が同じ次元となり、力ではなくエネルギーで捉えられることが理解できます。

### 1.2.2 表面張力（表面エネルギー）の分子論的な理解

表面張力や表面エネルギーは、分子レベルでの相互作用に由来すると考えられています。このことについて、ミクロなモデルを用いてみてみましょう。

まず、液体の内部を考えます。液体が安定な状態として存在するのは、その内部の分子同士が安定した状態を形成しているからです。液体内部の一分子に注目すると、周りを同種類の分子が取り囲むことで安定化が生じていると考えられます。

一方、液体の表面では、表面の分子は上方には何も分子が存在しないため、この安定性が欠けます。したがって、内部での状態に比べると、高エネルギー状態にあると考えられます。

上述の 2 つの状態を比較すると、図 4 にまとめたようになります。

- 液体内部の分子に着目すると、
  - 周囲を他の分子に取り囲まれている
  - 相互に分子間力を及ぼし合っている
  - エネルギー的に低い安定状態
- 表面の分子は上に分子が存在しない
  - 内部の分子よりも高エネルギー状態
  - 表面を小さくしたい力が発生
  - 他の分子に相互作用しうる過剰なエネルギーを持っている
  - これを表面エネルギーと捉える

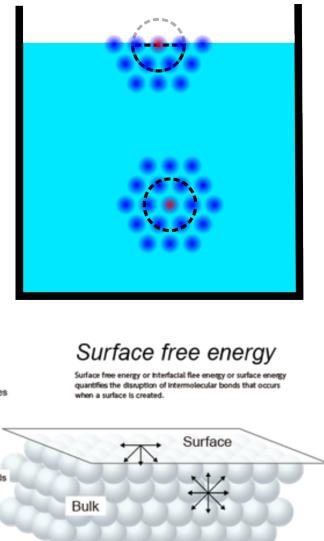


図 4: 液体の内部と表面

### 1.2.3 分子論的なモデルでのイメージ

液体の状態が安定であるならば、その状態を維持しようとして球状になる傾向があります。これは、表面の分子が横と下にしか配置されておらず、上側の部分に安定性が欠けるためです。これは、自然の成り立ちとして、表面を小さくしたいという力が生じることを意味します。言い換えれば、表面において、空気等の他の分子との相互作用することによって余分なエネルギーを持つことになります。この余分なエネルギーを表面エネルギーとして捉えることができます。これが表面エネルギーを分子論的なモデルで考えたイメージです。

## 1.3 濡れと接着仕事

これまで議論してきた表面張力という考え方を用いて、濡れと接着仕事について考えてみます。

### 1.3.1 濡れについて

Young 式を用いて、接触角  $\theta$  に着目して以下のように分類することで、濡れの状態を場合分けして考えることができます。

- $\theta = 90^\circ$ :  $\gamma_{LV}$  の寄与はない。
- $\theta < 90^\circ$ : 固体は気体と接するよりも液体の方が好き。
- $\theta > 90^\circ$ : 固体は気体と接するほうが居心地がいい。

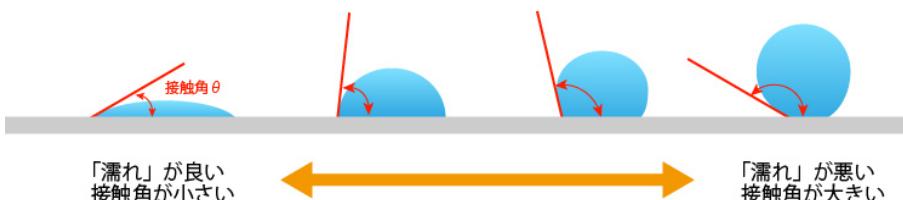


図 5: 接触角  $\theta$  と濡れ

すなわち、液体と固体そして気体の三者の間の良さを接触角という1つのパラメタで評価することができるわけです。

### 1.3.2 接着仕事とは

この考え方を応用すると、接着現象も仕事として捉えることができます。たとえば、物体1と物体2が界面で接触している状態を考えると、これらが分離すると新たな表面が生成されます。この分離前後の接触していることによるエネルギーの差が、分離に必要なエネルギーとなります。したがって、接着によって得られる仕事と考えることができます。

- 物体1と2が界面で接している状態
- 引き離すと新たに2つの表面が生成
- 離脱前後での界面エネルギーの差が  
**分離に必要なエネルギー**となる。
- これを**接着仕事**と考える。

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

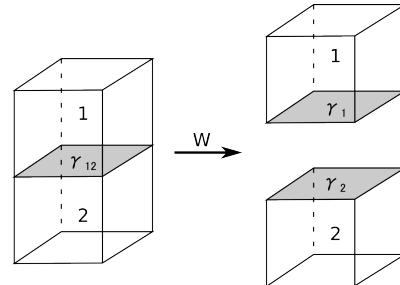


図 6: 接着仕事とは

一方が液体であった場合、Young式と組み合わせることで、以下に示した Young-Dupré の式が導出されます。

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \\ &= \gamma_{LV} + (\gamma_{LV}\cos\theta + \gamma_{SL}) - \gamma_{SL} \\ &= \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \end{aligned}$$

## 2 相溶性と溶解度パラメタについて

次に、相溶性と溶解度パラメタについて話を進めていきます。これを議論するためには、まず熱力学的な観点から物質の安定な状態を定義する必要があります。重要なのは、その状態が自由エネルギーが最小となる状態であることです。熱力学に詳しくない方もいるかもしれません、この概念があることを知っておいてください。また、資料も用意していますので、必要であれば提供します。

この自由エネルギーが最小となる状態を定義する際に、ヘルムホルツの自由エネルギーやギブスの自由エネルギーという概念があります。概念的には、ギブスの自由エネルギーを使った方が理解しやすいかもしれません。ギブスの自由エネルギーは、以下の式で示されます。ここで、(H)はエンタルピー、(S)はエントロピー、(T)は温度を表します。[ G = H - TS ]

エンタルピーは、内部エネルギーと圧力下での変化に伴う仕事の合計として定義されます。エントロピーは統計力学的な観点から少し難しいですが、結局はシステム内で取り得る自由度の合計に関する指標です。後でエントロピーについても少し説明しますが、平衡状態とは物質のもっとも安定な状態であり、その自由エネルギーが最小限になる状態です。

ただし、外部からの影響がある場合は、必ずしも平衡状態になるとは限りません。たとえば、物質をそのまま放置すれば、平衡な状態になることがもっとも安定ですが、電気エネルギーを使えば温度を

下げることもできますし、逆に電子レンジを使って温度を上げることもできます。しかし、これらは平衡状態ではなく、外部からのエネルギーを利用してシステムの状態を変化させているわけです。

液体が溶けるということは、混合によって自由エネルギーが低下し、安定な状態が形成される場合に起こります。したがって、この( $\Delta G$ )を考えると、負の値になれば解ける状態が安定であることを示し、逆に正の値になれば別々でいる方が安定な状態であることを示します。

このような考え方から、よりシンプルに整理できる1つのパラメーターが提案されたのが、ヒルデブランドが提案した溶解度パラメーターです。これは、混合に伴うエントロピーの変化がない理想的な溶液を基にしています。この理想的な溶液では、自由エネルギーが変化しないため、何でも混ぜることができます。これは理想的な状態であり、実際の溶液では少し違うかもしれません、この概念は溶解度を理解するための重要なツールとなります。

ここで、 $\Delta H$ の部分を考えると、それぞれの成分の体積分率、混合物の体積分率、および全体の体積を掛けたものと、ある種の溶解度パラメーターの差を考えることになります。この差が小さいほど、この項は結局0に近づきますので、エンタルピーが小さくなります。つまり、 $\Delta G$ が小さいと、溶けやすくなります。これは、ヒルデブランドさんが初めに定義したシンプルな考え方です。

しかし、現実はそう単純ではありませんし、簡単に説明できるわけではありません。では、ヒルデブランドさんの定義における $\Delta A$ とは何でしょうか？それは凝集エネルギー密度というものから定義されています。これは、分子が液相の中で他の同じ種類の分子に囲まれている状態を定義し、1つの分子を取り除いて別の分子を導入したときに、どの程度不安定になるかを表します。

具体的には、凝集エネルギーは、単位体積あたりの蒸発に必要なエネルギーを示します。つまり、液相の状態で分子や原子を1つ1つ無限遠まで引き離すのに必要なエネルギーを体積で割ったものです。これは、蒸発によって必要な仕事量を示すものであり、蒸発に伴う体積の拡大部分を考慮に入れ、モル体積で割ったものです。

この凝集エネルギー密度は、簡単に言えば、分子や原子を近くに寄せる状態から1つの分子を取り除くために必要なエネルギーを表します。したがって、これが異なる溶液の種類ごとに異なるので、類似した溶液であれば解けやすいというのがヒルデブランドさんの基本的な考え方です。

簡単にまとめると、相溶性と溶解度パラメーターに関しては、自由エネルギーによって解けるかどうかを記述することができます。他の要因もありますが、今日の話題ではこれに絞ります。自由エネルギーは、エンタルピー項とエントロピー項で表され、エネルギーが減少する方向が安定な状態に向かって物質が進むことを示します。平衡状態に達すると、自由エネルギーが最小化されます。

液体が溶け合うためには、重エネルギー変化を考慮すると、その変化が小さい場合に解けるでしょう。この考え方を説明しようとしたのが、ヒルデブランドさんの提案した溶解度パラメーターです。溶解度パラメーターが近ければ相溶します。これは、蒸発に伴うエンタルピーから計算され、凝集エネルギーの平方根を取るだけの非常にシンプルなものです。例外もありますが、概念的な考え方はこのようになります。

### 3

それでは、この章の最後に、混合状態を自由エネルギーから理解していくための説に入ります。これまで、溶けるか溶けないかということを考えてきましたが、これは相溶性と非相溶性と呼ばれます。一般的な言葉として、水と油は非相溶です。ネットから拾ってきた情報ですが、色つきの水とベビーオイルなどは全く混ざり合っておらず、綺麗な界面が形成されます。

ここで再度確認したいのは、本当に水と油は完全に混ざり合っていないのか、水の層の中に油は全く入っていないのか、逆に油の中に水は入っていないのかということです。単純な 1 と 0 の議論だけで、物事を整理することはできません。中間的な状態も存在することは当然です。

この話を進める前に、“層”と“相”という 2 つの日本語発音が同じですが、英語では全く異なります。“層”という言葉は一般的に使用され、物質の状態を指します。一方、“相”という言葉は熱力学的な用語であり、組成や物理状態が均一な物質の形態を指します。

したがって、ここでは相についての議論をしていきます。これは実際の目で見た感覚で、“層”という言葉を使っています。相溶性と非相溶性を考えるためには、熱力学的に相を使って考える必要があります。

そのためには、自由エネルギーの濃度依存性を考える必要があります。濃度依存性とは、成分 A が 10%、1%、または 99%などの濃度に変化したときにどうなるかを指します。混ぜ方が変わったときに、自由エネルギーがどのように変化するかを見なければなりません。

ですから、議論する対象は、科学的な性質の異なる A 成分と B 成分です。これらを混合すると、体積が V であり、A 成分の体積分率を 5 とし、B 成分の体積分率を 1-5 とします。そして、一定の粒子数と非圧縮性を仮定します。

まず、2 つの成分が均一に混合される仮想的な状態を考えます。その際、エネルギー的にどれだけ不利なのか、またその程度はどれほどかを議論します。全体の自由エネルギーを F として、混合したときの F を全体の体積で割った G エネルギー密度で状態を評価します。

実際のボリュームの中には、非常に広いボリュームが含まれますが、局所的な状態を考えます。したがって、空間的には何も議論していません。局所的な状態が変化した場合、その安定性は局所的な状態と全体の状態との関係から決まります。

少し分かりにくいかもしれませんので、あとでゆっくり考えてみてください。2 層分離する仮想的な状態を考えると、それが混合されると、A 成分と B 成分の濃度が異なることがあります。しかし、均一に混合すると、どこからサンプリングしても濃度は均一です。2 層分離すると、A 成分と B 成分の濃度が異なる 2 つの層ができます。それぞれの層において、A 成分と B 成分が異なる濃度になります。界面に関する細かい話は省略しますが、このような状態を式で表すことができます。

つまり、局所的な自由エネルギーは、各相の自由エネルギーと混合した体積の割合を全体の初期の一様な混合状態の自由エネルギーから引いたものです。これは以下の式で表されます。細かい式の導出は省略しますが、混合が元々あった相において A 成分が一部溶けている状態を想定します。自由エネルギー曲線がどのような形状を取るかは、中身の細かい議論に立ち入らず、形状だけで考えます。したがって、横軸をファイ（混合の仕込み濃度）として、混合の方法を変えたときに下に凸な曲線ができると仮定します。たとえば、混合した時に自由エネルギー曲線上の値が、仕込み濃度に応じて異なる点での値になります。この状態の自由エネルギーは、一様に混合された状態の自由エネルギーよりも大きくなります。これは不安定な状態です。

言葉で簡単に説明すると、自由エネルギー密度曲線が下に凸であれば、混合状態は一様に維持されます。相分離は生じません。一方、上に凸の場合、F5（仕込み濃度の点）での値よりも低い値になります。したがって、局所的な分離が自発的に起こり、相分離が安定化します。この状態では、互いの層にはまったく溶けないことが理論的に示されます。この状態は、0 と 1 の状態の間にあたります。

物事は単純に上に凸の場合と下に凸の場合だけではなく、ややこしくなることがあります。共存する状態、つまりアルファ層とベータ層に分かれる状態があります。この状態では、自由エネルギー曲線

上で共通の接線が引かれます。なぜ常にそうなるかの説明は省略しますが、この状態ではアルファ層にもベータ層にも A 成分が含まれます。つまり、アルファ層には 5A % の成分が含まれ、ベータ層にも同様に含まれます。このような微妙な状態が実際には多く存在し、注意深く考慮する必要があります。

これでこの章の内容は終了です。