

# 物理化学実験 表面張力の測定

〔目的〕界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）の水溶液の表面張力を滴下法で測定し表面過剰濃度、分子断面積および臨界ミセル濃度（CMC）を求める。

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 前田史郎

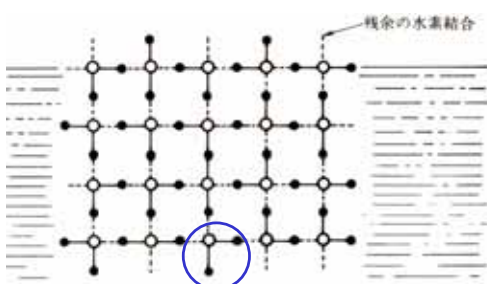
2009 ver.1.1

1

## 液体の性質



液体は球形をとる傾向を持つ



水中で水分子同士は水素結合でつながれて安定化しているが、表面では結合を作れない



なるべく表面積を小さくするように表面積/体積が最も小さい球形をとる

2



アメンボやアルミニウム硬貨が水に浮かぶのも表面張力の作用である。

3

## 表面張力

液体が持つ表面積を最小にしようとする傾向を表す物理量を  
**表面張力** (surface tension)  $\gamma$  と呼ぶ。

表面積を  $d\sigma$  だけ変化させるのに必要な仕事  $dw$  から次式で  
定義される。

$$\gamma = \frac{dw}{d\sigma}$$

$$dw = \gamma d\sigma \quad (\text{仕事}) = (\text{表面張力}) \times (\text{面積})$$

表面張力の単位は  $\text{J/m}^2 = \text{Nm/m}^2 = \text{N/m}$  .

4

## 表面張力の測定法(1)

長さ  $l$  のワイヤーを持ち上げて、液体の表面を高さ  $h$  だけ引き延ばすのに必要な仕事を  $\Delta w$ 、面積変化を  $\Delta\sigma$  とし、表面張力  $\gamma$  が一定であるとする、

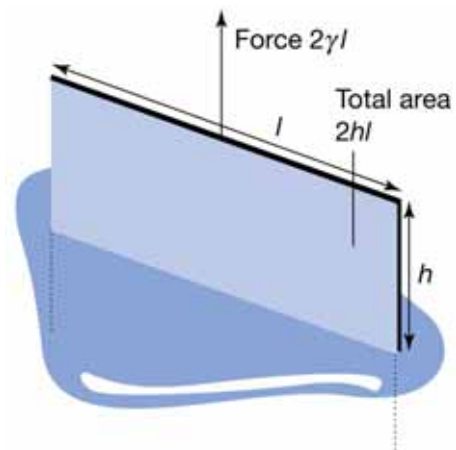
$$\Delta w = \gamma \Delta\sigma = 2\gamma hl$$

ここで、重力は小さいので無視する。

この仕事  $\Delta w$  は、ワイヤーに働く力を  $F$  とすると、 $\Delta w = Fh$  と表すことができる。

$$\Delta w = Fh = 2\gamma hl, \quad F = 2\gamma l$$

したがって、 $\gamma = F/2l$  となる。



アトキンス物理化学 図6・19

(力) = (表面張力)  $\times$  (長さ) であるが、この問題の場合は液膜の両面に働く表面張力を考慮しなければならないので注意！

5

## 表面張力

表面張力のもう一つの定義

表面張力の大きさが変化しない(位置等の関数ではなく、定数である)とする、

(1) 単位面積を増加させるときに必要な仕事  $dw = \gamma d\sigma$  ではなく、

(2) 単位長さあたりに垂直に働く力  $df = \gamma ds$  と解釈することができる。

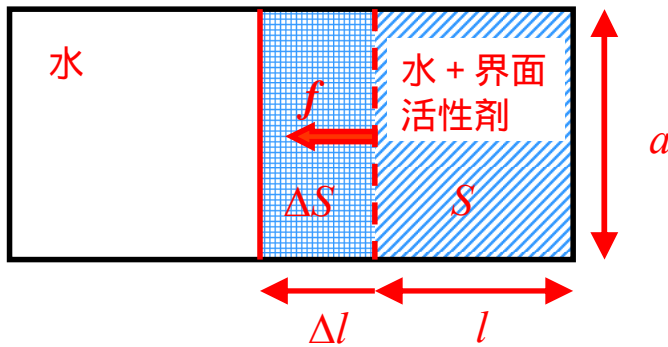
(仕事) = (力)  $\times$  (距離)  $\cdots$  仕事の定義

= (表面張力)  $\times$  (面積)  $\cdots$  定義(1)

= (表面張力)  $\times$  (長さ)  $\times$  (距離)

(力) = (表面張力)  $\times$  (長さ)  $\cdots$  定義(2)

6



仕切り板によって区切られた面積 $S$ の表面に界面活性剤が一杯に広がっているとする。この仕切り板に力 $f$ を加えて距離 $\Delta l$ だけ移動させ、面積が $\Delta S$ だけ変化したとする。

最初の面積  $S = a \times l$

面積変化  $S = a \times l$

面積変化  $S$ に必要な仕事  $w = \text{表面張力} \gamma \times \text{面積変化 } S$

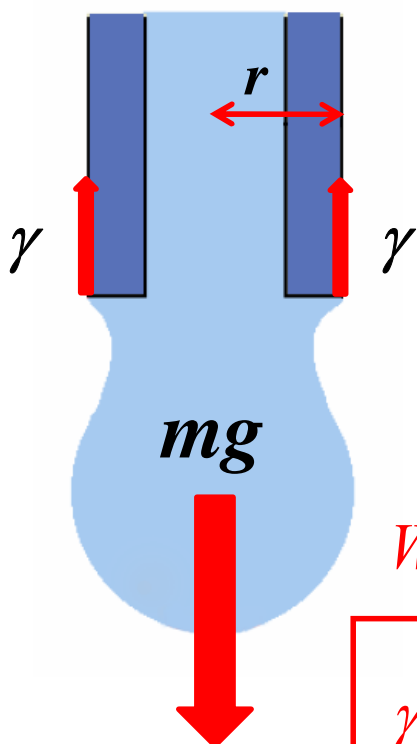
(仕事) = (力)  $\times$  (距離) =  $w = f \times l = \gamma \times S = \gamma \times a \times l$

仕切り板に働く力  $f = \gamma \times a$   $\gamma = f/a$

(表面張力) = (単位長さあたりに垂直に働く力の大きさ)

7

## 表面張力の測定法(2):液滴法(滴下法)



ガラス管の先端に滴(しずく)が徐々にたまり、表面張力と重力が釣り合ったところで落下する。一滴の質量を $m$ 、重力加速度を $g$ とすれば、液滴を下に引く力は重量 $W = mg$ である。これを上に引き上げる力は表面張力を、ガラス管の外半径を $r$ とすると $2\pi r \gamma$ である。したがって、液滴の質量から表面張力を測定できる。

$$W = mg = 2\pi r \gamma$$

$$\gamma = \frac{W}{2\pi r} = \frac{mg}{2\pi r}$$

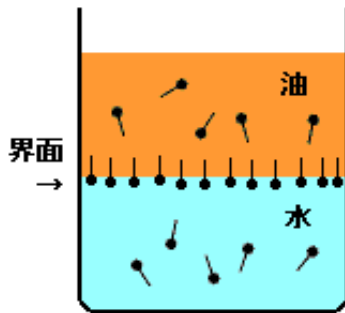
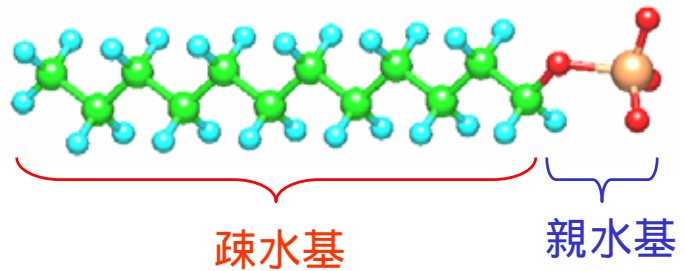
表面張力 $\gamma$ の単位は  

$$\frac{\text{kg} \cdot \text{ms}^{-2}}{\text{m}} = \text{Nm}^{-1}$$

8

# 界面活性剤

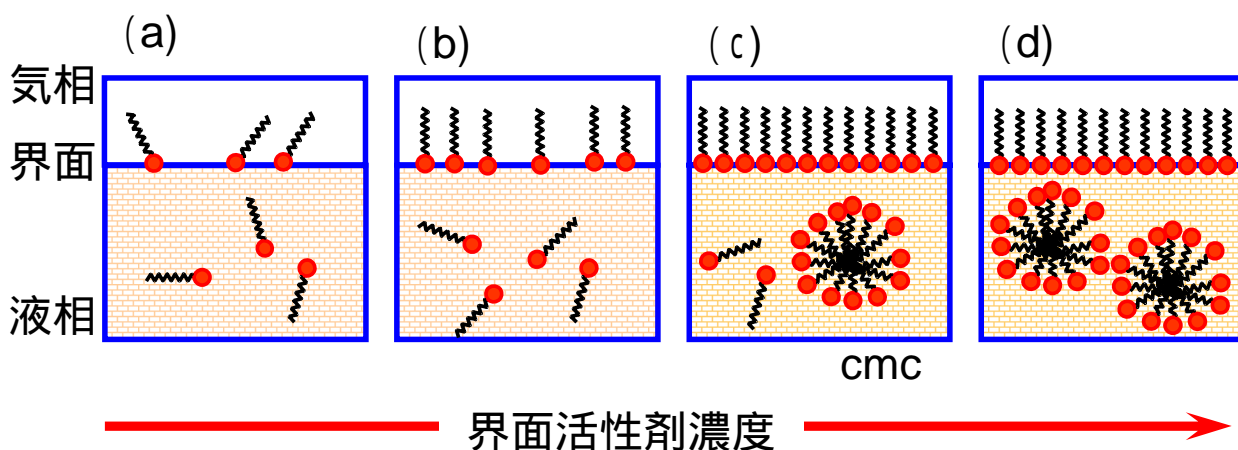
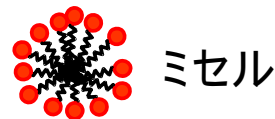
分子内に親水基と親油基(疎水基)を持つ (両親媒性)



油水界面、気水界面に集積する。

水中では、ある一定濃度(臨界ミセル濃度(CMC))以上でミセルを形成する。

9



界面活性剤濃度が希薄な場合(a,b)は界面活性剤は分子(イオン)の状態溶解し、同時に気-液界面に吸着が起きる。界面活性剤の濃度を増加すると、ある濃度で界面への吸着は飽和し(c)、溶液内部ではミセルが形成される。このときの濃度を臨界ミセル濃度(critical micelle concentration; cmc)という。

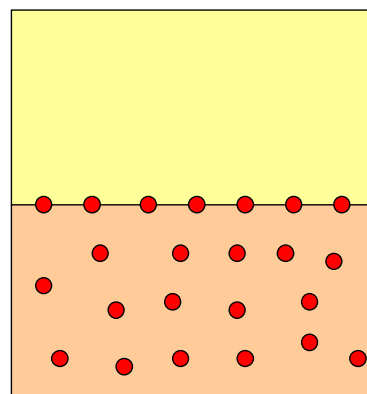
10

## 界面活性剤分子の分布

気相と液相が接する時の  $n$  (mol) の界面活性剤の分布

分子が均一に分布していれば、 $n = n_\alpha$  であるが、分子が界面に集積すると、 $n$  と  $n_\alpha$  は  $n_\sigma$  だけ異なる。

$$n_\sigma = n - n_\alpha \quad (1)$$



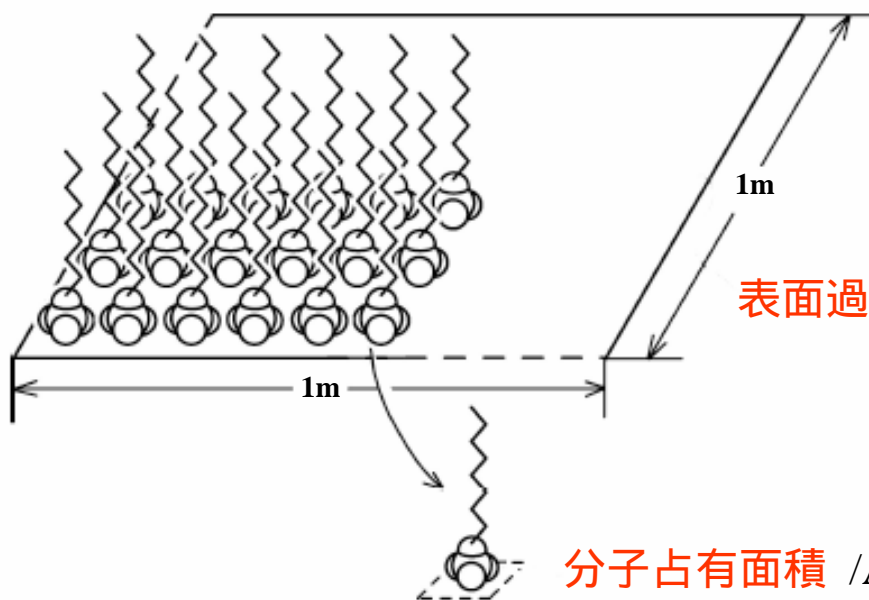
界面:  $n_\sigma$   
液相:  $n_\alpha$   
合計:  $n$

分子が界面に集積する傾向が大きければ  $n_\sigma$  は正となる。界面の面積を  $\sigma$  ( $\text{m}^2$ ) とし、**表面過剰濃度**  $\Gamma$  ( $\text{mol m}^{-2}$ ) を次式で定義する。 $\Gamma$  は界面にある分子の単位面積当たりのモル数を表わす。

$$\Gamma = \frac{n_\sigma}{\sigma} \quad (2)$$

11

したがって、 $\Gamma$  の逆数  $1/\Gamma$  ( $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ) は、界面にある分子の1分子が占有する面積(分子占有面積)を表わす。



**表面過剰濃度**  $\Gamma / \text{mol m}^{-2}$

**分子占有面積**  $/\text{\AA}^2 \text{molecule}^{-1}$

12



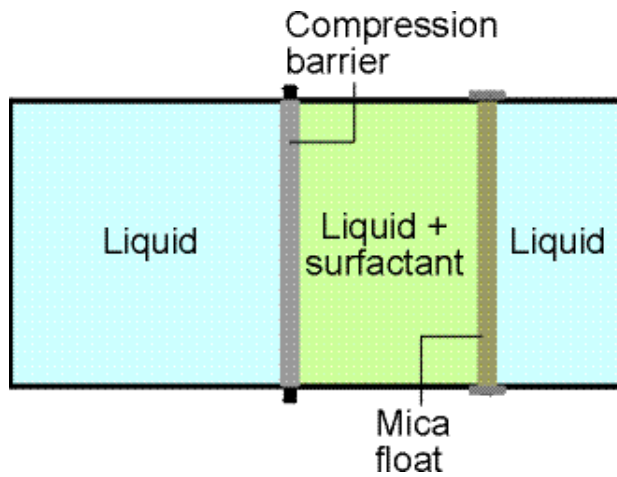


図23・27 表面膜の表面圧および他の性質を測定する装置の概念図

界面活性剤を水槽中の液体表面に広げておいてから、雲母製の浮きの方向へ圧縮仕切り板を動かすことによって水平方向に圧縮する。雲母の浮きにはねじれ線が結ばれており、浮きの両側からかかる力の差を測定できる。

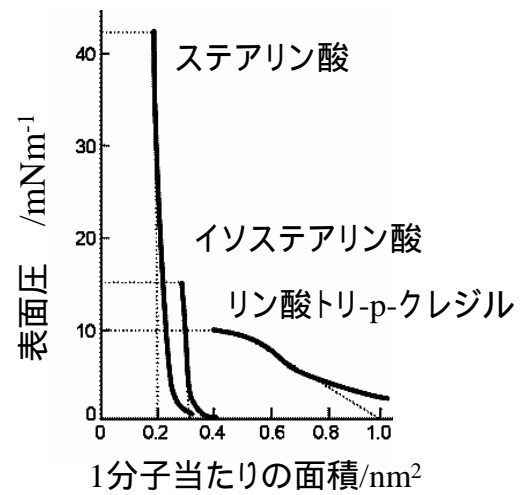


図23・28 界面活性剤の各分子が占める面積による表面圧変化

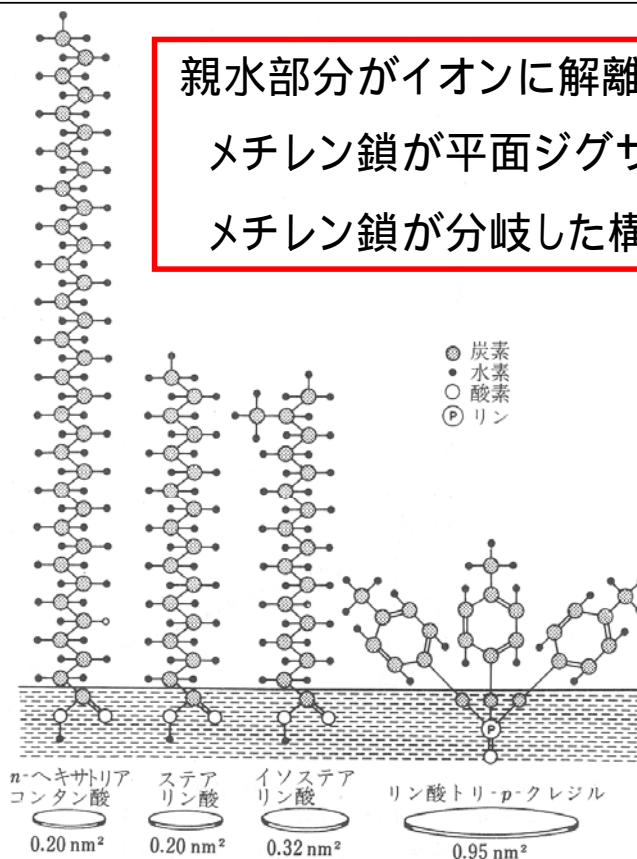


図11・8(b) 水-空気界面で膜をつくる物質の分子はその極性グループを水中(破線の部分)へ入れ、無極性部分を空気中において配列する。分子の断面積は下に示してある [H. E. Ries, *Sci. Amer.*, 244, No. 3, 152 (1961)]

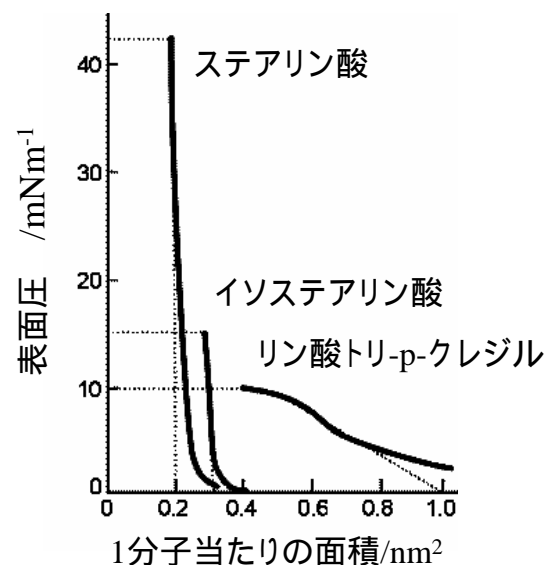
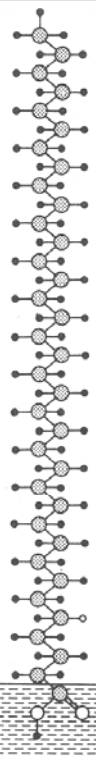


図23・28 界面活性剤の各分子が占める面積による表面圧変化



親水部分がイオンに解離していない分子；

メチレン鎖が平面ジグザグ構造： $20 \text{ molecule}^{-1}$

メチレン鎖が分岐した構造： $32 \text{ molecule}^{-1}$

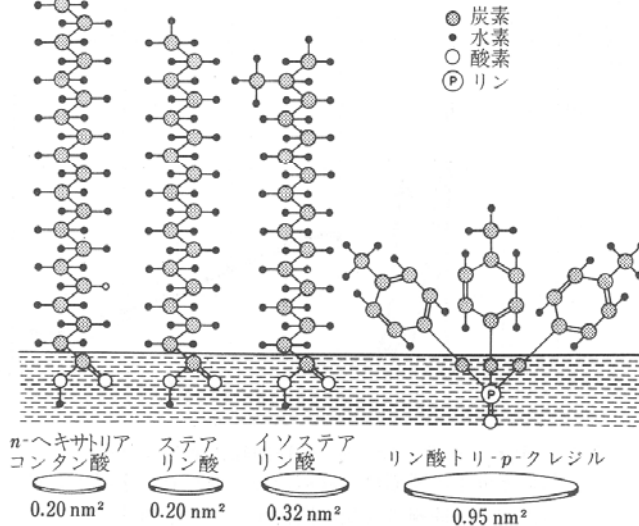
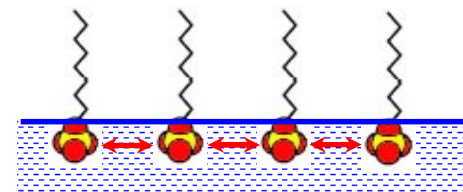


図 11・8(b) 水-空気界面で膜をつくる物質の分子はその極性グループを水中（破線の部分）へ入れ、無極性部分を空气中において配列する。分子の断面積は下に示してある [H. E. Ries, *Sci. Amer.*, **244**, No. 3, 152 (1961)]

親水部分がイオンに解離している SDS ではイオン間の反発によって分子間隔が広がる

:  $52 \text{ molecule}^{-1}$



イオン間反発



界面活性剤の分子断面積

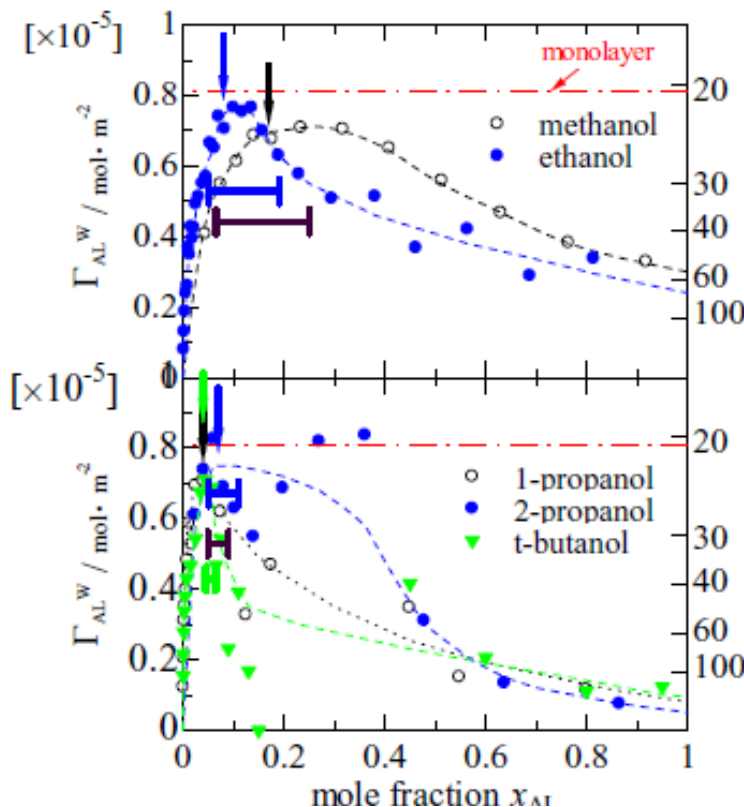


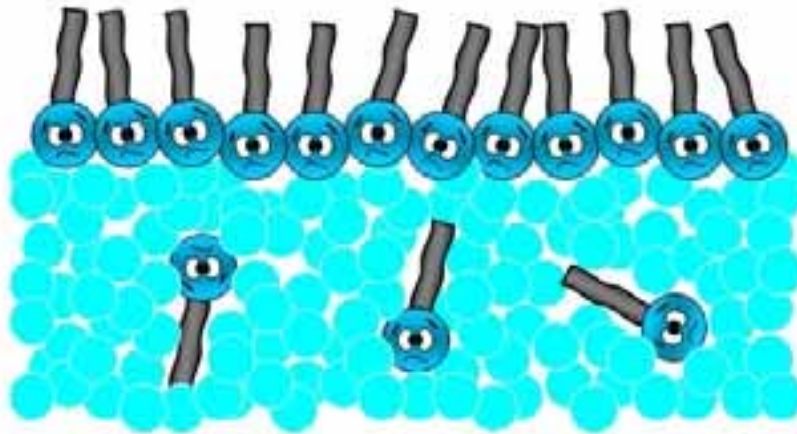
図 2 アルコール水溶液の表面過剰量

【表面過剰量】アルコールの表面過剰量  $\Gamma_{\text{AL}}^{\text{WA}}$  は、アルコール水溶液の表面張力と  $\gamma$  アルコールの活量  $a_{\text{AL}}$  からギブスの吸着等温式

$$\Gamma_{\text{AL}}^{\text{WA}} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\text{AL}}} \right)_T$$

を用いて計算した。このとき  $a_{\text{AL}}$  は、蒸気圧の値から求めた ( $a_{\text{AL}} = p_{\text{AL}}/p_{\text{AL}}^*$ , ここで  $p_{\text{AL}}$  は AL の分圧、 $p_{\text{AL}}^*$  は純粋な AL の蒸気圧)。図 2 は文献より引用した  $\gamma$  および  $p_{\text{AL}}$  の値を用いて計算した  $\Gamma_{\text{AL}}^{\text{WA}}$  である。右軸は 1 分子あたりの占有面積である。ちょうど  $22 \text{ \AA}^2$  (赤色の破線) がアルキル鎖の断面積に相当するので、この濃度では単分子膜を形成していることになる。どのアルコールも  $\Gamma_{\text{AL}}^{\text{WA}}$  の最大値で単分子膜を形成していることがわかる。





非イオン性の界面活性剤，たとえばアルキルアルコール，は，親水基である水酸基( - OH)が電荷を持たない．したがって，親水基同士の反発が起こらず，界面において分子が密に詰まることができるので，分子断面積は $\text{CH}_2$ 鎖の  $20 \text{ }^2\text{molecule}^{-1}$ に近い値を取ることができる．

4B10 アルコール水溶液の表面とバルクの構造相関—熱力学量の比較によるアプローチ—  
(学習院大) ○矢野 (藤原) 陽子, 飯島幸夫

17

界面に溶質が集積すると表面張力が低下することを，ギブズの自由エネルギー変化  $dG$  を使って説明しよう．

界面が存在する場合のギブズの自由エネルギー変化は次のように書ける．

$$dG(\sigma) = -S(\sigma)dT + \gamma d\sigma + \mu dn(\sigma) \quad (3)$$

ここで， $\mu$  は化学ポテンシャルである．温度一定の下で(3)は(4)になる．

$$dG(\sigma) = \gamma d\sigma + \mu dn(\sigma) \quad (4)$$

(4)を積分すると，(5)になる．

$$G(\sigma) = \gamma\sigma + \mu n(\sigma) \quad (5)$$

(5)の全微分は，(6)のように表される．

$$dG(\sigma) = \sigma d\gamma + \gamma d\sigma + \mu dn(\sigma) + n(\sigma)d\mu \quad (6)$$

18

$$dG(\sigma) = \gamma d\sigma + \mu dn(\sigma) \quad (4)$$

$$dG(\sigma) = \sigma d\gamma + \gamma d\sigma + \mu dn(\sigma) + n(\sigma) d\mu \quad (6)$$

(4)と(6)を比べると,

$$\sigma d\gamma + n(\sigma) d\mu = 0 \quad (7)$$

(7)を $\sigma$ で割ると,

$$d\gamma = -\frac{n(\sigma)}{\sigma} d\mu \quad (8)$$

$$= -\Gamma d\mu \quad (9)$$

この式を, **ギブズの等温吸着式**という.

19

希薄溶液では $\mu$ はモル濃度 $c$ を用いて次のように書ける.

$$d\mu = RT d\ln c \quad (10)$$

したがって, 一定温度において,

$$d\gamma = -RT \Gamma d\ln c \quad (11)$$

濃度 $c$ にはモル濃度  
mol/lを用いなければならない.

溶質が界面に集積( $\Gamma > 0$ )すれば,  $c$ の増加とともに $\gamma$ は低下することを意味する。(11)を変形すると

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d\ln c} \right)_T = -\frac{1}{2.303RT} \frac{d\gamma}{d\log c} \quad (12)$$

**表面張力を測定することによって, 表面過剰濃度 $\Gamma$ を求めることができる.**

表面張力の単位は **N/m**.

表面過剰濃度の単位は **mol/m<sup>2</sup>**.

20

しかし, SDSのように, 界面活性剤分子が電解質であり, イオンに解離する場合は以下ようになる.

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_T = -\frac{1}{2 \times 2.303RT} \left( \frac{d\gamma}{d \log c} \right)_T \quad (13)$$

$$\left[ \Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_T = -\frac{1}{2.303RT} \frac{d\gamma}{d \log c} \right] \quad (12)$$

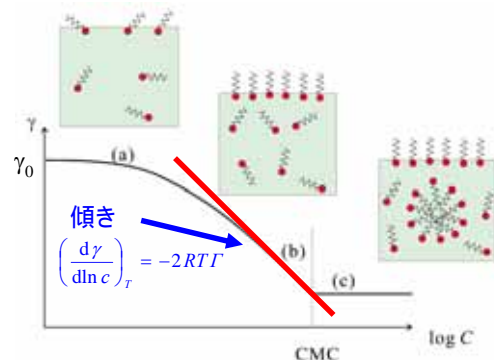
表面張力の単位は **N/m**.

表面過剰濃度の単位は **mol/m<sup>2</sup>**.

21

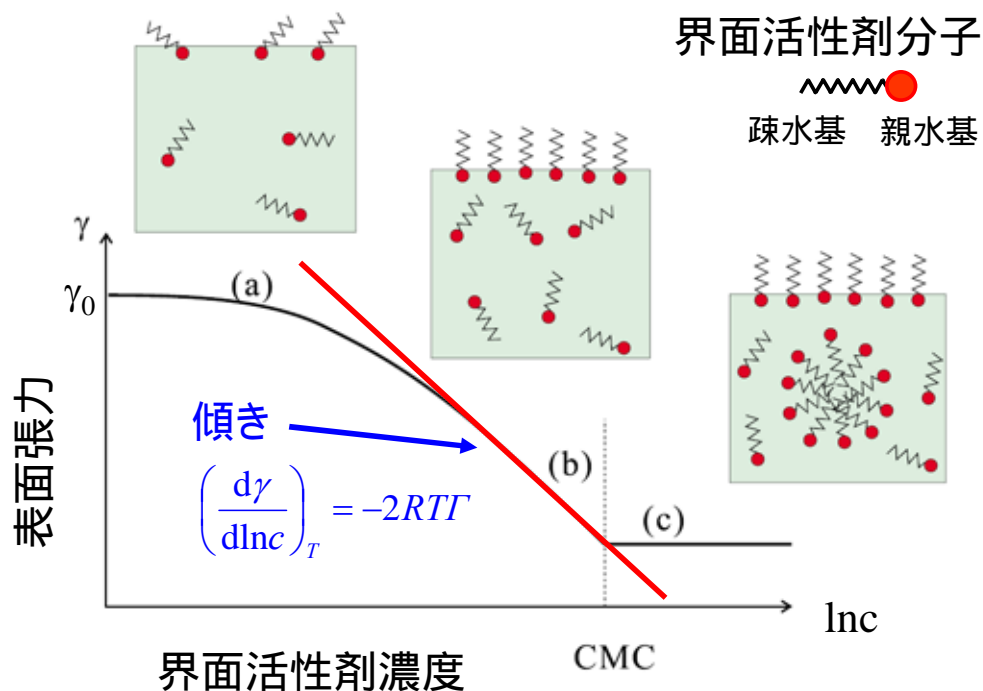
(13)式より,

$$\left( \frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_T = -2RT\Gamma \quad (14)$$



濃度が薄い極限では  $\gamma \rightarrow \gamma_0$ , つまり溶媒の表面張力に漸近する. その領域では勾配が0になり, 界面に吸着された界面活性剤分子の面密度も0になる, すなわち  $\Gamma(c \rightarrow 0) \rightarrow 0$  になると考えられる. 一方, 界面の面積は有限であるから, ある濃度  $c_H$  以上では  $\Gamma (c > c_H) = \text{constant}$  になると予想される. 実際, 限界ミセル濃度 (CMC, critical micelle concentration) 以上では界面活性剤はバルクな液層内でミセル(micelle)を形成し, 表面張力が増えなくなる. したがって, (14)式の勾配が0になる (みかけの  $\Gamma$  が0になる).

22



表面張力を濃度 (cmc濃度以下の濃度) に対してプロットして傾きを求めることによって、表面過剰濃度 $\Gamma$ を求めることができる。また、 $\Gamma$ の逆数をとると分子断面積を求めることができる。

23

### 単位についての考察

表面過剰濃度 $\Gamma$ の式 (11) および (12) だけを見ていると、濃度としてモル濃度 mol/l を用いるか、他の濃度の単位を用いるかによって、傾き  $d\gamma/d\log c$  の値が違ってくるように思えます。

しかし、ギブズの等温吸着式 (9) から表面過剰濃度 $\Gamma$  (11) および (12) を導く際に、希薄溶液の化学ポテンシャル  $\mu$  の定義 (10) を用いています。(10) における濃度  $c$  はモル濃度 mol/l であるので、表面過剰濃度 $\Gamma$  の式 (11) および (12) においても濃度  $c$  はモル濃度 mol/l でなければなりません。

表面張力  $\gamma$  の単位を N/m、気体定数  $R$  の単位を  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  ( $= \text{Nm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )、温度の単位を K とすれば、表面過剰濃度 $\Gamma$  の単位は  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  になります。

$$\left[ \frac{\gamma}{RT d \ln c} \right] = \left[ \frac{\text{Nm}^{-1}}{\text{Nm K}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}} \right] = [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}]$$

$d \ln c$  は  $dc/c$  に等しいので、濃度の単位を考慮する必要はありません。

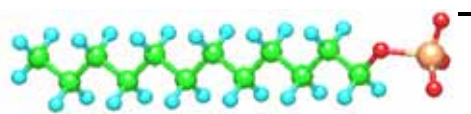
24

## 実験

### 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$

分子量 = 288.38



### 器具

滴数計	1	ゴム管	1
ピンチコック	1	三角フラスコ(50ml)	3
クランプ	1	ムッフ	1
カウンター	1	ビュレットクランプ	1
スタンド	1	10mlメスピペット	1
ノギス	全体で1	50mlメスフラスコ	1

25

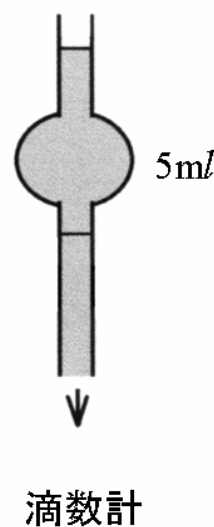
## 滴下法

液を管より徐々に滴下させ、そのとき生ずる液滴の体積や重量を測ることにより表面張力を求める。

実際には滴数計を用いて5ml/滴下する時の滴数を数える。

最後の1滴分は目盛り(最小目盛り  $10\ \mu\text{l} = 0.01\text{ml}$ )を読んで補正する。

SDS溶液の密度は濃度によらず  $1\ \text{mg/ml}$  とする。



26



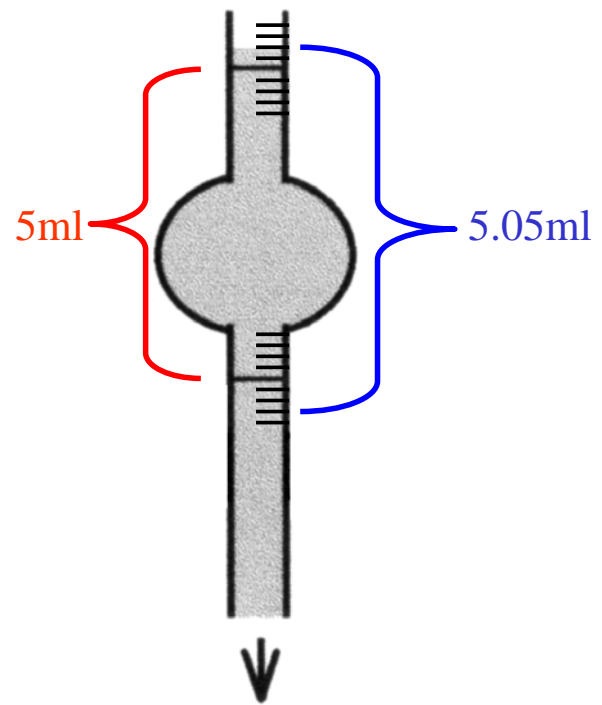
## 滴下法

最初と最後の1滴分は目盛り(最小目盛り10  $\mu\text{l}$ )を読んで補正する.

(例) 61滴で5.05ml落下した場合に1滴の体積は

$$5.05/61 = 0.08278 \quad 0.0828 \text{ ml}$$

SDS溶液の密度は濃度によらず1 g/ml とする.



27

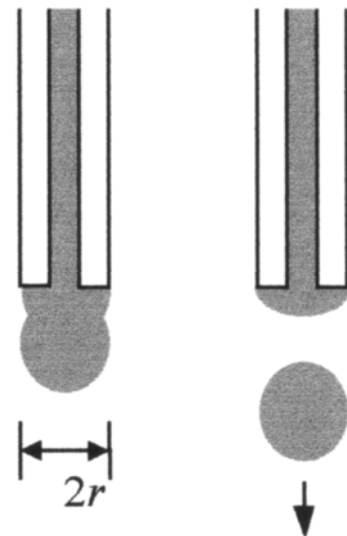
外径 $2r$ の管の先端から落下する液滴の重量  $W$  は管の先端の、周囲の長さに沿って垂直方向に働く表面張力と釣り合うので

$$W = Mg = 2\pi r \gamma \quad (15)$$

が得られる. ここで,  $M$ は液滴の質量,  $g$  は重力加速度である. したがって,

$$\gamma = \frac{W}{2\pi r} = \frac{Mg}{2\pi r} \quad (15')$$

しかし, 実際の液滴の落下では, まず, くびれができた後大部分が落ちるが, なお先端に液滴が残る.



28

その補正としてHarkins-Brownの補正定数 を用いると表面張力は、次の(16)から求めることができる。

は  $\frac{r}{V^{1/3}}$  の関数である。

$$\gamma = \frac{\phi W}{2\pi r} = \frac{\phi Mg}{2\pi r} \quad (16)$$

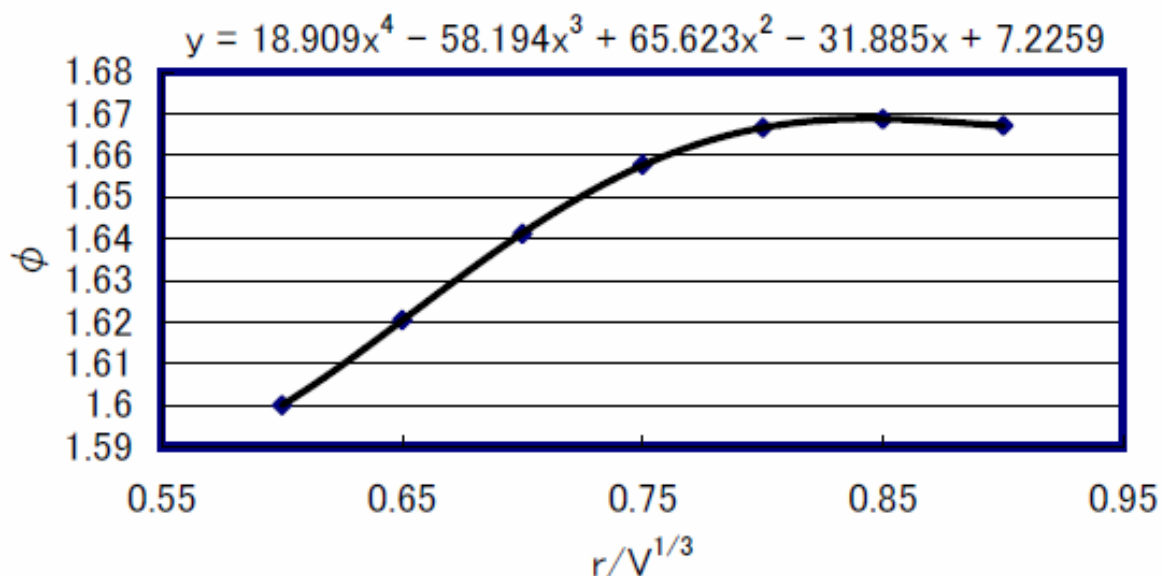
各濃度 2 回測定して平均する。

$r/V^{1/3}$	$\phi$	$r/V^{1/3}$	$\phi$
0	1	0.9	1.6672
0.3	1.378	0.95	1.6572
0.35	1.4263	1	1.6183
0.4	1.4645	1.05	1.5923
0.45	1.4994	1.1	1.5608
0.5	1.5349	1.15	1.5302
0.55	1.5718	1.2	1.5255
0.6	1.6	1.25	1.5335
0.65	1.6205	1.3	1.5622
0.7	1.6412	1.35	1.6051
0.75	1.6578	1.4	1.6575
0.8	1.6667	1.45	1.7102
0.85	1.6688	1.5	1.7627

$r/V^{1/3}$	$\phi$	多項式近似値
0.6	1.6	1.5999
0.65	1.6205	1.6202
0.7	1.6412	1.6412
0.75	1.6578	1.6574
0.8	1.6667	1.6664
0.85	1.6688	1.6685
0.9	1.6672	1.6668

補正係数は下図のように、多項式近似式を用いて計算できる。

補正係数の多項式近似



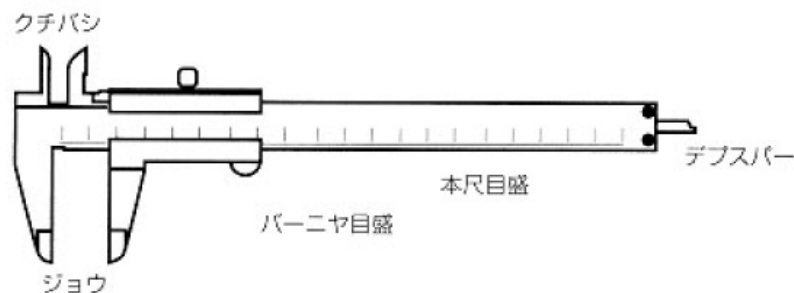
滴数計の外径 $2r$ はノギスを用いて測定する。副尺を用いて  
**0.05 mm**まで読み、先端付近**3ヶ所**の測定値を平均する。

## ノギス



31

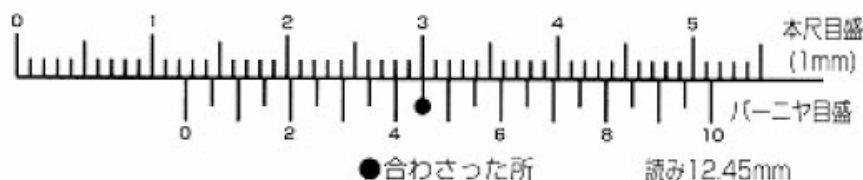
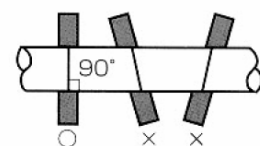
ノギスは定規とパス（幅を測る道具）を一体にしたもので、工場や機械加工現場などで広く使われている測定器のひとつです。



### ●目盛りの読み方

- ①まず、バーニア目盛の0の所の本尺目盛を読みます。この図の場合12mmと13mmの間にありますので12mmと読みます。
- ②次にバーニア目盛と本尺目盛の合わさった所のバーニア目盛を読みます。バーニア目盛は1目盛が0.05mmなので、図では0.45mmです。
- ③最後に本尺目盛の数字とバーニア目盛の数字を足します。下図の場合は12mm+0.45mm=12.45mmとなります。

- ノギスのクチバシやジョウは測定物に直角にあてることが大切です。
- ノギスは精密測定器です。落としたり、ぶつけたりしないように大切に扱ってください。



32

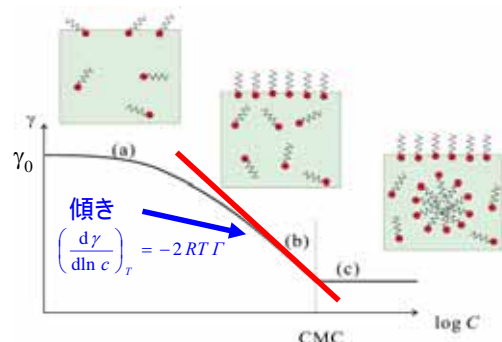
## 結果の整理

1. 担当した濃度における表面張力測定実験データをまとめる。  
試料溶液作成に用いたSDSの質量など、実際の滴下数、滴数の補正のしかたを詳細に記録してレポートに記載する。
2. 他のグループから担当分以外の濃度における表面張力のデータを受け取って一覧表を作成する。
3. 表面張力を計算して濃度  $c$  または  $\ln c$  に対してプロットする。
4. 臨界ミセル濃度(cmc)を求める。
5. cmc以下の濃度における表面過剰濃度  $\Gamma$  を求める。
4. メチレン基の分子面積約20 Å<sup>2</sup>と、SDSの  $1/\Gamma$  を比較して、分子の集積密度について考えよ。

33

## 結果の整理(データ処理に関する補足)

ノートパソコン2台にそれぞれのグループごとにExcelファイルを用意するので、補正した滴数と管の直径を入力すると、 $\gamma$  を計算して濃度に対して  $\ln c$  をプロットします。



濃度の増加につれて表面張力が $\gamma_0$ から減少して(a), ほぼ直線となり(b), cmc以上の濃度では水平線になる(c). 直線部分(b)の4点程度を選んで最小自乗法を用いて直線部分の傾きを求める。作成したファイルはUSBメモリなどにバックアップして持ち帰り、レポート作成に利用してください。ファイルは後でWeb上に公開します。**同じグループ内でも印刷出力の photocopy をレポートに用いることは禁止します。コピーを含むレポートは受理しません。**

34

## 考察

1. Gibbsの吸着等温式を導け(実験予習レポート課題にあるので省略して良い)。
2. SDSの濃度を高くしていくと, ある濃度(臨界ミセル濃度)以上では表面張力の減少はほとんど起こらなくなる。なぜか。
3. 滴下法以外に表面張力を測定する方法を挙げ, 説明せよ。

35

## グループ分け

a	赤松 美希
	安藤 智紀
b	市川 祥
	岩崎 静香
c	上野 貴大
	碓井 章史
d	内田 向亮
	大岩 和将
e	太田 絵理奈
	太中 裕揮
f	大屋 直輝
	小椋 友理奈
g	小野 修平
	金井 啓大
h	金子 翔太
	川端 みゆき
	木谷 康大

試料調製および測定濃度  $M$  (  $\text{mol/l} = \text{mol/dm}^3$  )

a, e 0, 0.05, 0.0001 (c,gの0.001を希釈)

b, f 0, 0.02, 0.0005 (d,hの0.005を希釈)

c, g 0, 0.01, 0.001 (0.01を希釈)

d, h 0, 0.005, 0.002

(a,eの0.05を希釈; b,fの0.02を希釈)

赤字(下線)はSDSを秤量して溶液を調製。

他は1/10に希釈して調製。

界面活性剤(セッケンと同じ)なので、振り混ぜると容易に泡立ちます。標線が読めなくなるので、泡立てないように注意。

(a, b, c, d)と(e, f, g, h)の各グループ内でデータを交換する。

36



濃度 mol/リットル	logC	滴数	端数	全滴数	V/L=M/kg	V/m <sup>3</sup>	r/mm	2r/m	$r/\sqrt[3]{V}$ (1/3)	$\phi$	$\gamma = \phi$ Mg/2 $\pi$ r/Nm <sup>-1</sup>	$\gamma$ /mNm <sup>-1</sup>
0.0000				60.4	8.27E-05	8.27E-08	3.04	0.003	0.698	1.64	6.97E-02	69.7
0.0001	-4.0000			61.3	8.16E-05	8.16E-08	3.00	0.003	0.692	1.64	6.95E-02	69.5
0.0005	-3.3010			65.8	7.60E-05	7.60E-08	3.02	0.003	0.713	1.65	6.47E-02	64.7
0.0010	-3.0000			66.0	7.58E-05	7.58E-08	3.00	0.003	0.709	1.64	6.48E-02	64.8
0.0020	-2.6990			70.4	7.10E-05	7.10E-08	3.04	0.003	0.734	1.65	6.02E-02	60.2
0.0050	-2.3010			90.4	5.53E-05	5.53E-08	3.04	0.003	0.798	1.67	4.73E-02	47.3
0.0100	-2.0000			109.8	4.55E-05	4.55E-08	3.00	0.003	0.840	1.67	3.95E-02	39.5
0.0200	-1.6990			116.8	4.28E-05	4.28E-08	3.02	0.003	0.863	1.67	3.69E-02	36.9
0.0500	-1.3010			114.8	4.35E-05	4.35E-08	3.00	0.003	0.853	1.67	3.78E-02	37.8

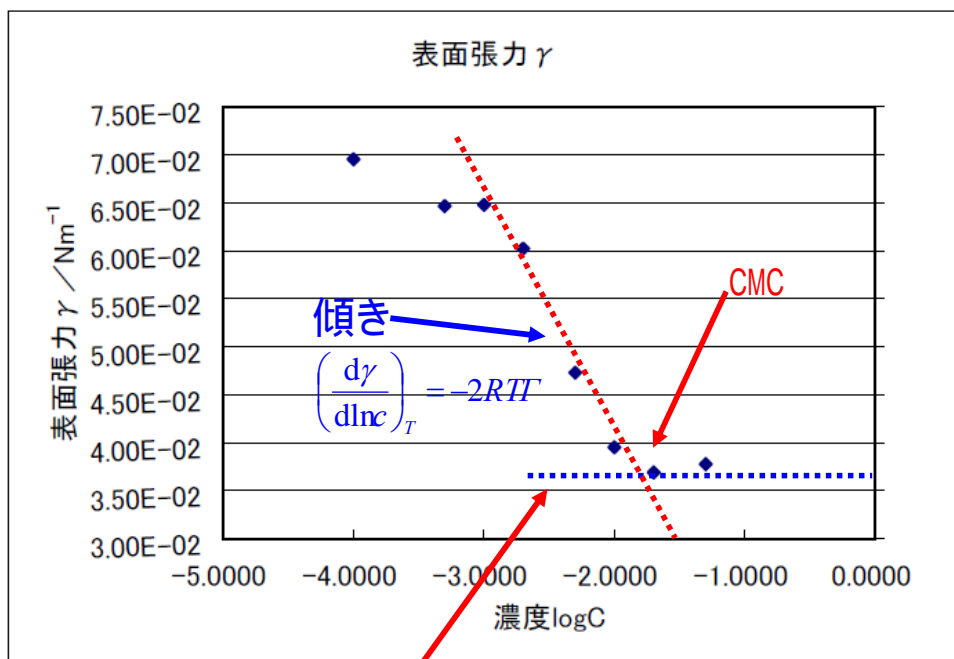
$dy$ /dlnC/N m <sup>-1</sup>	$\Gamma$ /molm <sup>-2</sup>	$\Gamma^{-1}/$ m <sup>2</sup> molec ule <sup>-1</sup>	$\Gamma^{-1}/\text{\AA}$ <sup>2</sup> molecu le <sup>-1</sup>
-0.0116	2.38E-06	6.98E-19	69.8

## 表面張力実験例

37

## 表面張力実験データ解析例

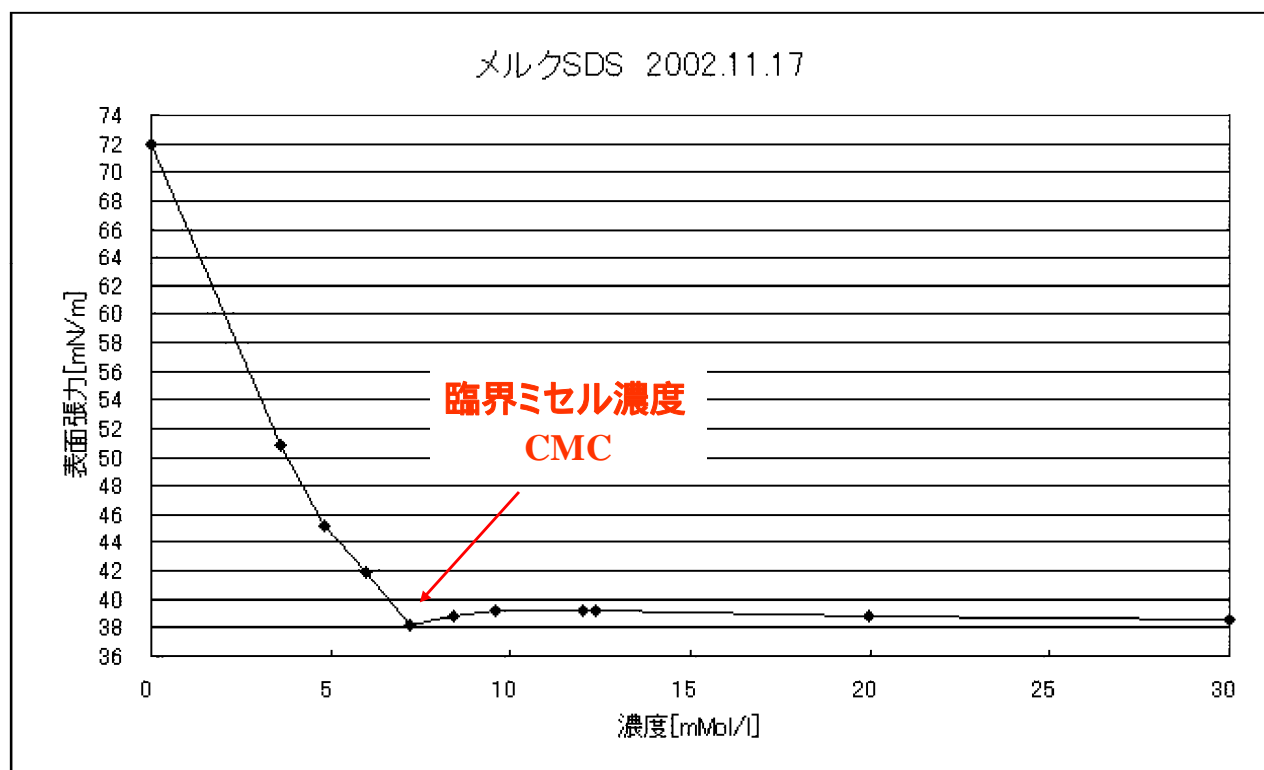
logC	$\gamma$ /Nm <sup>-1</sup>
-4.0000	6.95E-02
-3.3010	6.47E-02
-3.0000	6.48E-02
-2.6990	6.02E-02
-2.3010	4.73E-02
-2.0000	3.95E-02
-1.6990	3.69E-02
-1.3010	3.78E-02



この直線は実験データ点をExcelの直線近似から求めた $y=ax+b$ を用いなくて下さい。理論的には傾きゼロの水平線であるべきです。したがって、CMC以上の濃度での の平均値の値を持つ水平線 $y=$  (平均値)を用いて下さい。

38

## 市販SDSの表面張力測定の一例



山下技研(徳島)のホームページ参照 <http://www.tcn.ne.jp/~yamashita/>

39

## 市販SDSの表面張力測定

試薬 MERCK L535760 042 LAB Dodecylsulfat sodium salt

純度  $\geq 99.0\%$

試薬購入 2001.6.19

調整原液濃度 29.99 mMol/l

濃度 mMol/l	$\gamma$ mN/m
0.000	71.96
3.599	50.79
4.800	45.24
5.998	41.90
7.198	38.13
8.397	38.80
9.597	39.15
11.996	39.15
12.350	39.16
19.990	38.87
29.999	38.57

cmc

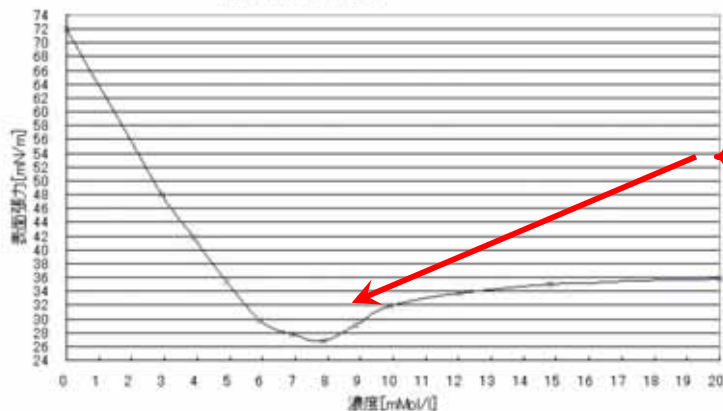
これらのデータから分子断面積を計算すると, 約  $47 \text{ }^2\text{molecule}^{-1}$  となる.

$$\Gamma = -\frac{1}{2 \times 8.314 \times 293} \frac{d\gamma}{d \ln c} = 3.53 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\frac{1}{\Gamma} = 28.3 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} = 47.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ molecule}^{-1}$$

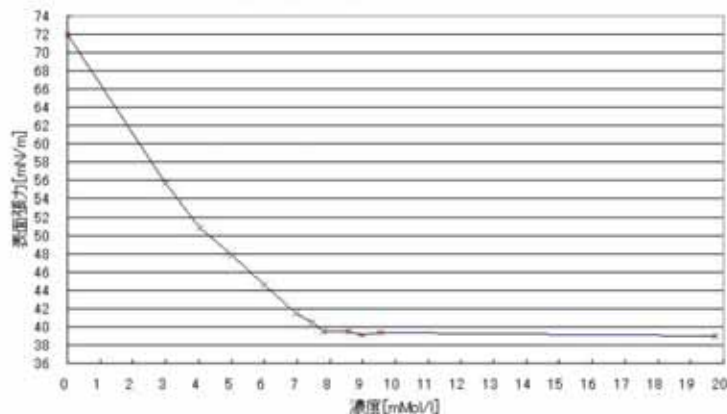
40

新居浜高専低純度SDS 2004.5.5



SDSに不純物が混じっていると, cmc付近で表面張力が異常に低下する.

新居浜高専精製SDS 2004.5.3

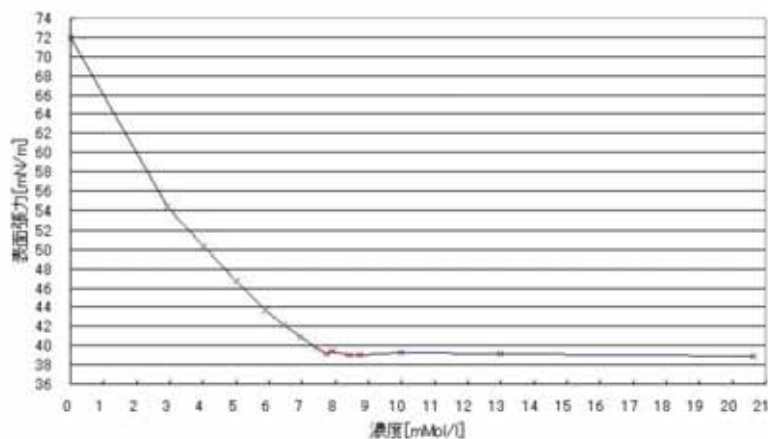


精製したSDSでは, cmc付近での表面張力の異常が見られない.

<http://www.tcn.ne.jp/~yamashita/>

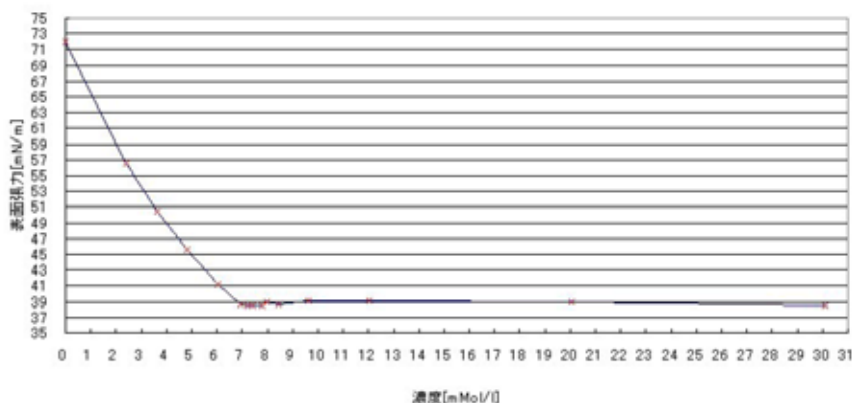
41

フルカSDS 2004.4.30



試薬メーカーのSDSでは, cmc付近での表面張力の異常はほとんど見られない.

メルクSDS 2004.4.22



<http://www.tcn.ne.jp/~yamashita/>

42

## 結果の整理

1. 表面張力  $\gamma$  を計算して濃度  $c$  または  $\ln c$  に対してプロットする.
3. cmc以下の濃度における表面過剰濃度  $\Gamma$  を求める.

-  $\ln c$  プロットを作成するとき, 表面張力  $\gamma$  の単位は  $\text{N/m}$ , 濃度  $c$  の単位はモル濃度  $\text{mol/litter} (= \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  にして下さい.

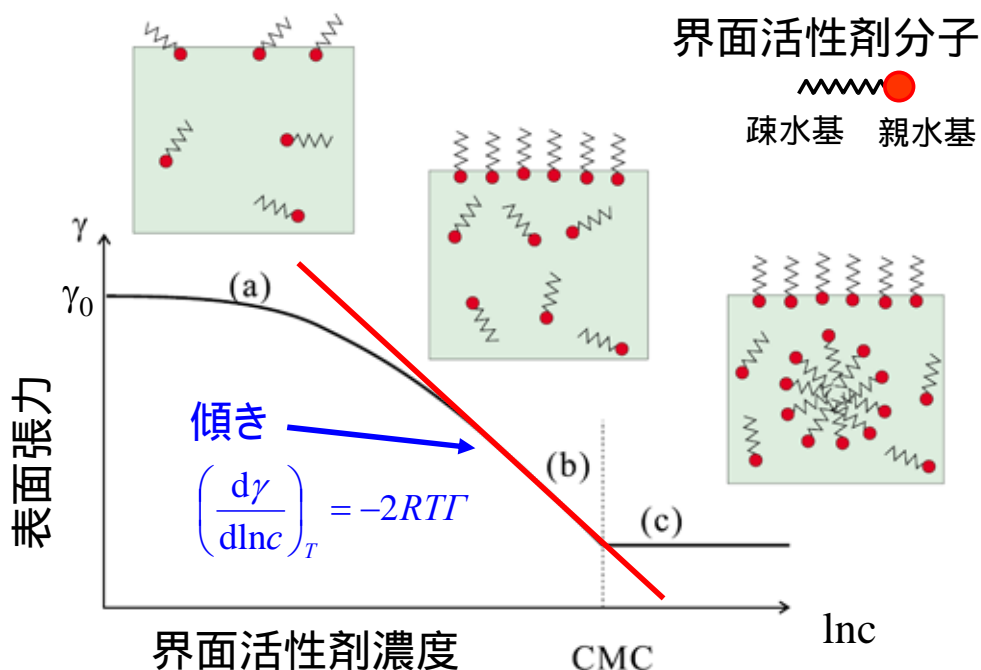
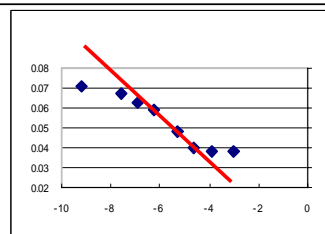
cmc以下の濃度で  $\ln c$  プロットの傾き  $d\gamma/d\ln c$  を求めるとき, 希薄な濃度のデータが右図のように cmc に近い濃度のデータから外れるときは, 傾きを求めるデータから除外して右図のように直線を引いて下さい.

表面張力  $\gamma$  の単位を  $\text{N/m}$ , 気体定数  $R$  の単位を  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (= \text{Nm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ , 温度の単位を  $K$  とすれば, 表面過剰濃度  $\Gamma$  の単位は  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  になります.

$$\left[ \frac{\gamma}{RT d \ln c} \right] = \left[ \frac{\text{Nm}^{-1}}{\text{NmK}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}} \right] = [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}]$$

$d \ln c$  は  $dc/c$  に等しいので, 濃度の単位を考慮する必要はありません. 表面過剰濃度  $\Gamma$  の逆数  $1/\Gamma$  の単位は  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , つまり 1 モルあたりの分子面積です. メチレン鎖の分子断面積  $20 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$  と比較するためには,  $1/\Gamma$  をアボガドロ数  $N$  で割ってやらなければいけません.  $50 \sim 80 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$  の値になれば良いのですが, 1桁以上違う場合は実験あるいは計算のどちらかが間違っている可能性があります.

43



表面張力を濃度に対してプロットすると上図のようになる. cmc濃度以下の濃度で, ほぼ直線になる領域での傾きを求めることによって, 表面過剰濃度  $\Gamma$  を計算することができる (濃度が cmc よりずっと薄くなると徐々に傾きが小さくなりゼロに近づくので, 除外する).

44

## 実験レポートについて

実験レポートにはコピーは許されません． **photocopyあるいは同一プリントを含むレポートは受理せず，すべて再提出とします**．総合情報処理センター等で印刷出力する際には，本人のIDでログインして下さい．他人のIDでの印刷出力を含むレポートは受理しません．グループでデータを共有する実験では，データの表が同じになることはあります．しかし，データ解析やグラフまでコピーして同じであり，したがって間違いまで同じということでは，実験を行なう意味がありません．データ解析は各個人ごとに行なって下さい．Excelを用いた解析を行なう場合でも，グラフの作成方法は1人1人違うはずです．