

裏面を使ってよい!

平成 29 年 5 月 30 日

微粒子合成化学 第 6 回小テスト

専攻

学籍番号

氏名

※ 3 行ルール (3 行は書くこと! 0~2 行だと減点) 適用。裏面も使ってよい。9:15 まで。

1. 書道で使う墨汁は、炭の分散液、コロイド溶液である。なぜ、水と仲の悪い炭が分散しているのだろうか。

牛乳と同様な考え方でよい。

違いは、保護コロイドという概念だが、膠 (にかわ) が保護コロイドとして、疎水性の炭粒子の表面に吸着している。これが分散性を付与しているのだ。

膠は疎水基を炭表面に、親水基を溶液側に出して、丁度、油や乳脂肪が水の中に分散するような作用をしている。

なお、膠は巨大分子であり、溶けることはない。ゼリーと同じ。

一方、界面活性剤は溶けるが、界面活性剤も膠も作用機構は同じである。

2. 分散と凝集。この現象を、例を挙げて説明せよ。

シリカコロイドの凝集・沈殿

左側が、温泉水。右側は、温泉水に、KCl (塩化カリウム) を混ぜて、1 mol/l KCl 溶液としたもの
2~3 時間で完全に凝集体となって沈殿
右側の底にこずんでいるのが、そのシリカコロイド凝集体



コーヒー牛乳に塩を入れる

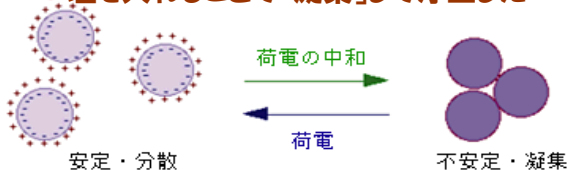


なぜ、乳脂肪は浮上したか?

- 乳脂肪は水よりも軽い
- 牛乳は乳脂肪が分散したもの



- 塩を入れることで「凝集」して浮上した



上記のように、凝集と分散は物理現象であり、これは左のように説明される。すなわち、表面の電荷の問題であると説明されている。

3. 微粒子が水の中で分散するために必要な力とは何か。逆に微粒子が凝集するために必要な力とは何か。2つの物理現象を説明するためには、それぞれ1種類ずつの力を考えなくてはならない。それでは、その2種類の力とは何だろうか。物理化学的に説明せよ。
4. 表面電位とは何だろうか。物理化学的現象を交えて、説明せよ。

【2つの力に単純化する】

分散と凝集は、それぞれ、粒子同士が反発する力＝静電的反発力と、分子間力＝London-van der Waals 力に支配されると考える。後者はいわば万有引力ともいえ、通常想定される力だが、前者はその力の源を実際にイメージしつつ考えねばならない。

一方、溶液に電場をかけると、粒子が動く、電気泳動現象が観察される。これは、金属、半導体、絶縁体を問わず、どんな組成・構造の粒子でも観察されることから、粒子表面の電荷によるものと理解されている。気泡が液中に存在する場合にもこの電荷が存在することがわかっている。

通常、気泡に電荷があるとは思えないが、この表面電荷は、気泡に優先的に吸着した水酸化物イオンによるものであろうと考えられ、また金属酸化物微粒子が液中で電荷を帯びるのは、表面の $-O-H$ の、 $O-H$ 間の解離によるものと考えられている。

つまり、違うもの同士が接している、界面ならでの現象と見られる。

結局、表面電荷は、界面における、界面エネルギーが実際に目に見える形であらわれたものと考えて良い。

逆に言えば、表面電荷がないということは、界面エネルギーがゼロに等しいということになる。

表面電位は、表面電荷を電位差で考えることのできるもので、電位差で界面のエネルギーを考えると考えやすいからである。

一方、同じ電荷を帯びた粒子同士は、電気的な反発を起こすことは用意に予想できる。従って、静電的反発力はこの表面電荷の重なりを嫌う粒子同士の、電気的な反発であるということがわかる。

もし、この反発力に分子間力による引力が勝つと、凝集し、負けると分散する、と考えると、考えやすい。

これが、分散・凝集の考え方である。

この考えは平衡系でのみ成り立つ。速度論はとりあえず考えていない。

結局、分散は静電的反発力で、凝集は van der Waals 力でのみ起こり、両者は互いに独立である。これが前提となる。

【1 : 1 問題で考える】

ここで、分散と凝集に関する議論を単純化しよう。

まず、1対問題である、という前提が必要である。つまり、1:1で考える、ということ。一つの粒子が一つの粒子と分散しあうのか、凝集するのか、ということ。

次に、凝集は、引力あるいは引き合うエネルギーであり、分散は、反発力あるいは反発し合うエネルギーである、と考える。

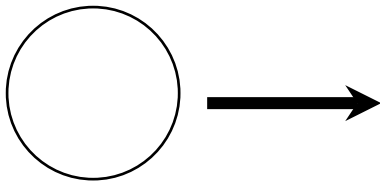
すると、1対の粒子は常に両者の合力あるいは、2つのエネルギーのトータルなエネルギーであると仮定すると、取り扱いが楽になる。

これは丁度、化学結合において、金属結合以外は、共有結合とイオン結合の間にあつて、共有結合性（あるいはイオン結合性）という尺度が用いられることと似ている。

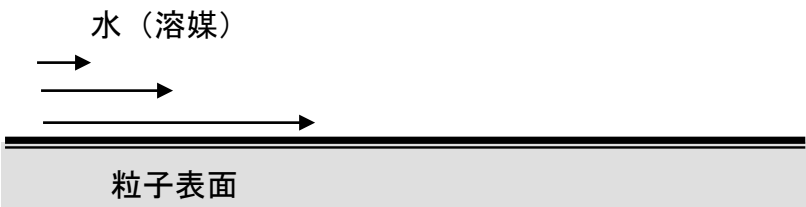
分散媒（水など）中の粒子に電場が与えられると、粒子は動く。これを電気泳動と呼ぶ。この場合粒子には電場による駆動力と、動くために粘性力という反発力がかかる。これが等分にかかったとき、粒子は等速運動する。これにより、粒子表面の電位を測定することができる。この電位を ζ 電位（ゼータ電位）と呼ぶが、これは種々の実験から、いわゆる表面電位とは異なることがわかっている。

さて、たとえ粒子が絶縁体でも泡でも電場をかけると動くから、粒子内部に依存するものではない。つまり、分散媒と粒子が接するところにある、界面エネルギーが現実には我々の見える形ででてきたものにとらえると考えやすい。つまり、表面の電位に依存していることは間違いない。ところが、その表面電位と ζ 電位が違うことは、水銀の実験などから確かめられている。

では、どう考えるべきか。



電場がかかると粒子は上の図のように動く。すると、動く粒子と、静止している水の間にはスリップ面が生じる。拡大してみると、こんな感じ。

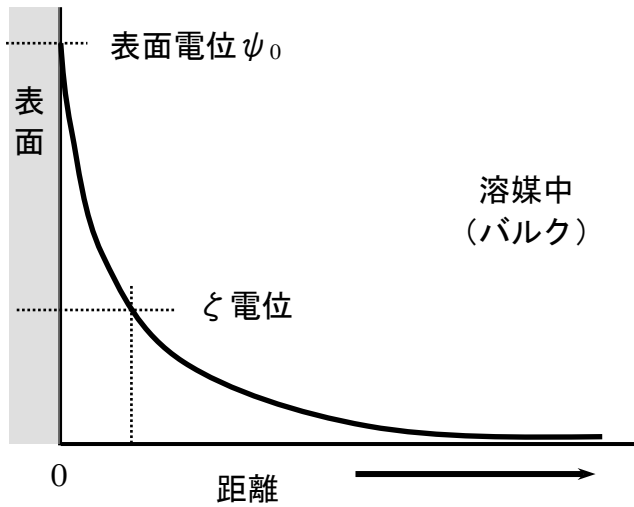


つまり、粒子表面に近い水は粒子と一緒に動くが、離れていくと動かなくなる、というイメージである。これだと、表面よりも遠いところの電位を測定していることとなるが、それが ζ 電位である。

実際、水銀の実験から、表面電位よりも ζ 電位はかなり小さいことがわかっている。

が、我々が粒子の電位を測定することができるのは、この電気泳動に限られていて、表面電位の真の値を求めることはできないので、 ζ 電位を通して、表面の電位を推定するしか手はないのである。

上で、 ζ 電位は表面から少し離れた地点の、表面電位よりも小さな電位である、と述べた。このことから、次のような電位勾配を考えると考えやすい。



つまり、表面から離れて行くに従い、電位が下がるというものである。電位が下がる理由は、表面には、表面電荷の対イオンが集まっているが、表面から離れていくとその数が少なくなるから、であろうと推定されている。そこで、ここにボルツマン分布を考えると、任意の電位 ψ での、イオン数濃度を規定できる。これが基礎式の1つ目である。もうひとつは、電荷に関する、ポアソンの式であり、両者の式から、界面の電位＝表面電位の基本的な式、ポアソンーボルツマンの式が得られる。この式を数学的に扱い、解くことで難解な界面の議論が数値化できる。

表面から離れて行くに従い、電位が下がるのを、ボルツマン分布で考え、また、電荷に関するポアソンの式を考える。

1. 拡散層中のイオンの濃度はボルツマン分布に従う

$$n_+ = n_{0+} \exp\left(\frac{-z_+ e\psi}{kT}\right) \quad (1)$$

$$n_- = n_{0-} \exp\left(\frac{z_- e\psi}{kT}\right)$$

n : 拡散層中のイオンの個数濃度

n : バルク溶液中のイオンの個数濃度

z
1
r
v
-

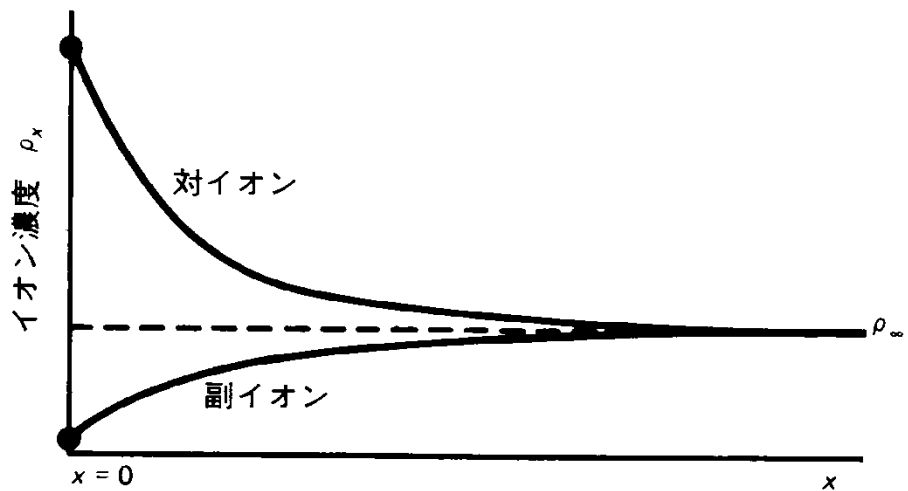
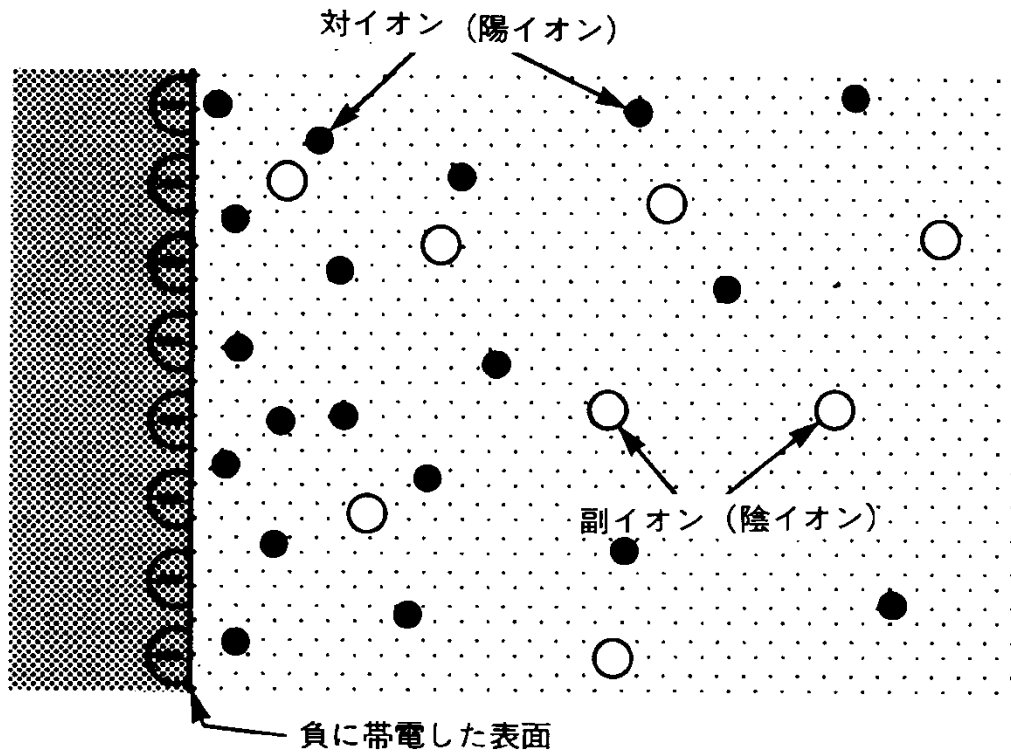


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

電荷密度

は、対称型電解質 ($z_+ = z_- = z, n_{0+} = n_{0-} = n$) に対して、

$$\begin{aligned} \rho &= ze(n_+ - n_-) \\ &= nze \left\{ \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \right\} \\ &= -2nze \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \end{aligned}$$

平板電極内における電位は、Poisson-Boltzmann式

$$\Delta\psi = \text{div}(\text{grad}\psi) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3)$$

を基礎にして求められる。

ϵ_r : 溶液の比誘電率

ϵ_0 : 真空の誘電率

ρ : 電荷密度

したがって、

平板電気二重層に対する、Poisson-Boltzmann式は、
(3),(4)式から x 方向だけを考えると

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2nze}{\epsilon_r\epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (5)$$

(5)式を積分して、

$$\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \exp(-\kappa x) \quad (6)$$

$ze\psi/kT \ll 1$ のとき、近似して、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (7)$$

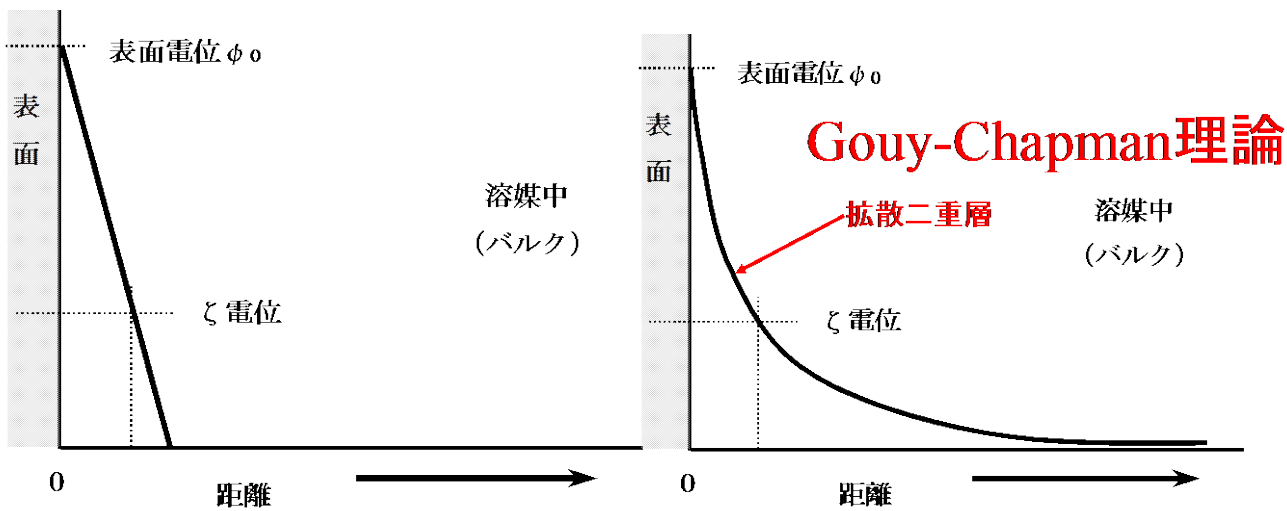
$$\text{ただし、} \kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0 kT} \quad (8)$$

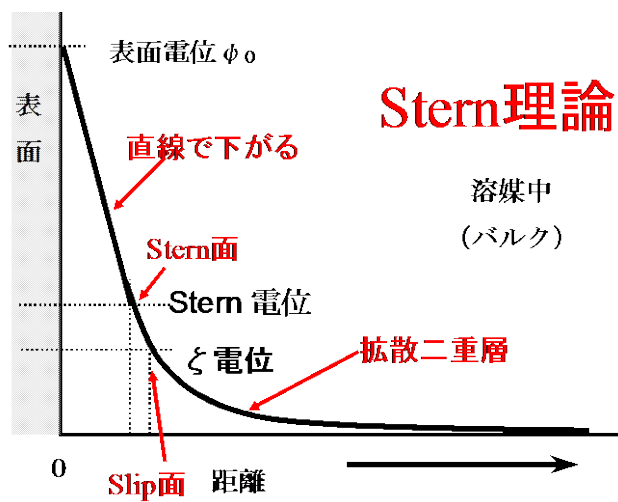
25°C水溶液では特に

$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z \sqrt{c} \quad (9)$$

(7)式を解くと、

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (10)$$





絶対値で比較すると、表面電位 $>$ Stern 電位 $>$ ζ 電位 となるが、Stern 電位と ζ 電位にはほとんど差異はない。実社会では、 ζ 電位のみ測定可能なので、取り扱いでは、 ζ 電位 \doteq Stern 電位 \doteq 表面電位としている。