裏面を使ってよい！

2021 年 6 月 1 日

微粒子合成化学　第 7 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。9：20 まで。

１．　界面における任意の距離の電位を数式で与えるための基礎式を１つあげた上で、その式の意味を述べよ。

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。

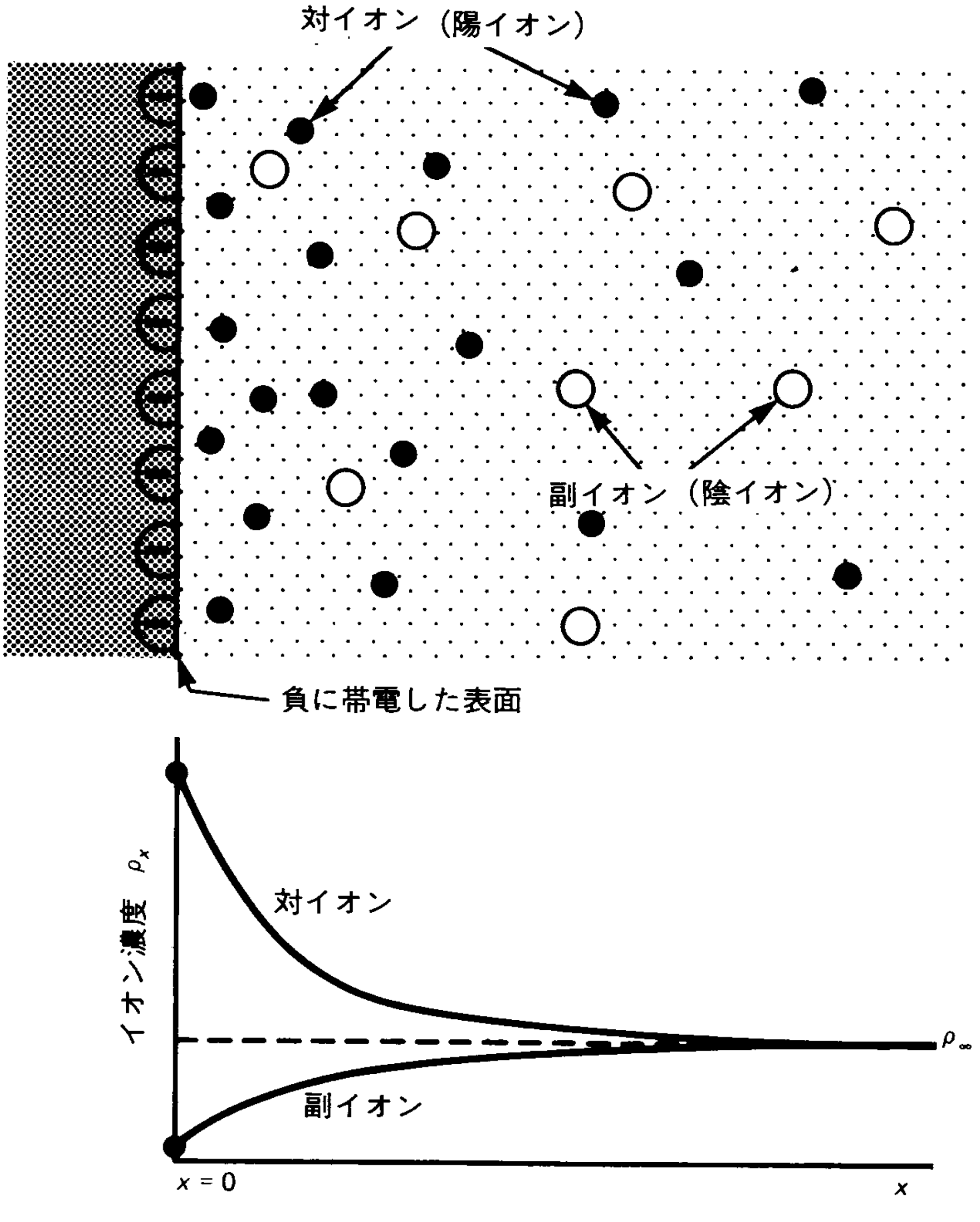


図　帯電表面近くでは，対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し，一方副イオンは不足する．下のグラフは 1-1 電解質の場合である．ここで，ρ_∞ はバルク濃度である．

1. 拡散層中のイオンの濃度はボルツマン分布に従う

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

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

n: 拡散層中のイオンの個数濃度
n_0: バルク溶液中のイオンの個数濃度
z: イオンの価数
k: ボルツマン定数
T: 温度
ψ: 問題にしている点における電位
+,-: 陽イオン、陰イオンを表す

拡散層内における電位は、Poisson の式

$$\Delta\psi = \mathrm{div}\ (\mathrm{grad}\ \psi) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3}$$

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

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

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

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2nze}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\sinh\frac{ze\psi}{kT} \tag{5}$$

(5)式を積分して、

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

$ze\psi / kT << 1$ なら、(6)式は、

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

ただし、$\kappa^2 = \dfrac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}$ (8)

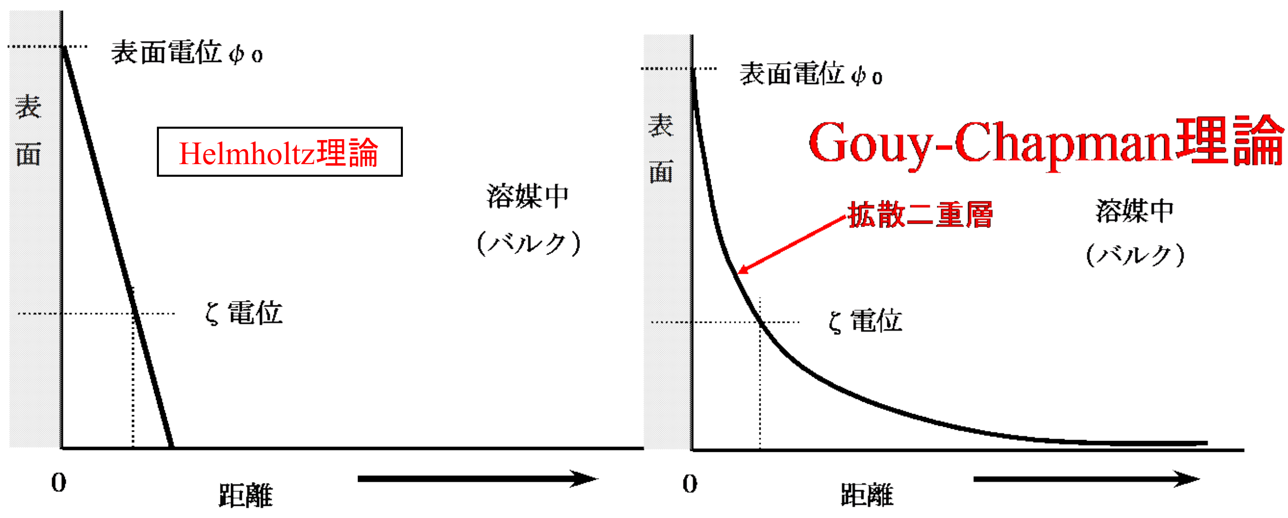
25℃水溶液では特に

$$\kappa = 3.3\times10^9 z\sqrt{c} \qquad (9)$$

(7)式を解くと、

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

２． Helmholtz、Gouy-Chapman モデルの違いについて述べよ。



３． 微粒子の凝集・分散を物理化学的に取り扱う場合、そのベースになる考え方を二者択一的 alternative とらえ方で、順を追って説明し、最後に、基礎式となる２式を書け。

常に、二者択一を考え、それらは相互に独立であるとする。または、そのように仮定する。すなわち、

(1) 溶液中のコロイドは、安定か、不安定か、どちらかである
(2) 安定な状態を「分散」、不安定な状態を「凝集」と考える
(3) 凝集は分子間力（van der Waals 力）、分散は粒子表面にある表面電荷による静電的反

発力が原因である

(4) それぞれの力は独立であるので、和で考えることができる

溶液中の２枚の平行平板（板間距離: h）に
作用する力 P は

$$P = P_E + P_O \tag{15}$$

静電気成分　＋　浸透圧成分
（電気力線により内側に引かれる力）＋
（対イオンの浸透圧により外側へ押される力）

$$P_E = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT$$

P_O は常に P_E よりも大きく、板は反発力を受ける
板の接近過程で表面の電位 ψ_0 が変化しなければ、
P_E の寄与を無視して、(1)と(16)の P_O の式から、
板の受ける反発力 $P_R(h)$ は単位面積あたり
（このときの考え方は、２つの平板の丁度中間の面と無限遠の面を考え、中間の面上では、対称性から電場は零、無限遠の平面でも電場は零であるから、浸透圧成分のみを考えればよい、ということになる）

$$P_R(h) = 2nkT\left\{\cosh\frac{ze\psi_{h/2}}{kT} - 1\right\}$$

$\psi_{2/h}$: 板間の中央における電位

相互作用が弱ければ、$\psi_{h/2}$ は単独の電気二重層の
電位 $\psi_{s(h/2)}$ の２倍と考えて、

$$ze\psi / 4kT << 1 \quad \text{then} \quad \tanh(ze\psi / 4kT) \cong ze\psi / 4kT$$

より、(6)式から、
（この近似は、後述するように、
ψ<20 mV のとき成立する）

$$\psi_{(h/2)} = \frac{8kT}{ze}\gamma \exp\left(-\kappa\frac{h}{2}\right) \tag{18}$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$$

(17)式で

$ze\psi_{h/2}/kT << 1$ then $P_R(h) \cong nkT\{ze\psi_{h/2}/kT\}^2$

より、これに(18)式を代入して、

（この近似は、κh>1、つまり、h が電気二重層の厚さ

よりも長いところで成り立つ

近似には $\cosh y \cong 1 + y^2$ を使用した）

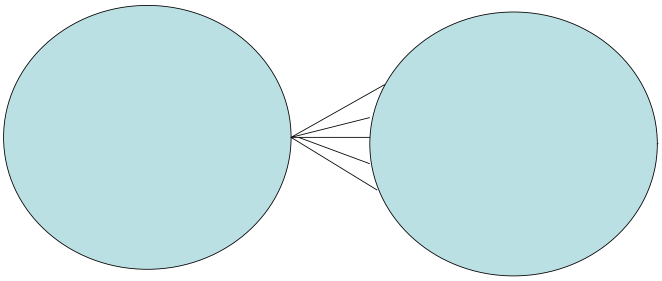
すると、

$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

従って、平板間の電気二重層の相互作用エネルギーは

$$\boxed{V_R(h) = -\int_{\infty}^{h} P_R(h)\,dh = \frac{64nkT}{\kappa}\gamma^2 \exp(-\kappa h)} \qquad (21)$$

次に球形粒子間の相互作用を考える



次に球形粒子間の相互作用を考えよう

Derjaguin 近似から球形粒子の相互作用力へ

Derjaguin 近似:

半径 a_1 と a_2 の球形粒子の最近接距離 H のとき

(H<<a_1,a_2)

$$P_R(H) = 2\pi\left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}\right)V_R(H) \qquad (22)$$

(21)と(22)より a_1=a_2=a のとき、

$$P_R(H) = \frac{64\pi ankT}{\kappa}\gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

従って、半径 a の球形粒子の相互作用エネルギーは

$$\boxed{\begin{aligned} V_R(H) &= -\int_{\infty}^{H} P_R(H)\,dH \\ &= \frac{64\pi ankT}{\kappa^2}\gamma^2 \exp(-\kappa h) \end{aligned}}$$

$$ze\psi_0/4kT \ll 1 \quad \text{then} \quad \tanh(ze\psi_0/4kT) \cong ze\psi_0/4kT$$

のとき、(23),(24)式は

（$ze\psi_0=4kT$ は、1:1 電解質で 25℃で、
　$\psi_0=103$ mV のとき成立、
　$\psi_0=20$ mV 以上では、$ze\psi_0/4kT$ と $\tanh\{ze\psi_0/4kT\}$ に、
　1%以上のずれが生じる
　ので、20mV 以下でこの近似は成り立つとしてよい）

$$P_R(H) = 2\pi a\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa\psi_0^{\,2}\exp(-\kappa h) \tag{25}$$

$$V_R(H) = 2\pi a\varepsilon_r\varepsilon_0\psi_0^{\,2}\exp(-\kappa h) \tag{26}$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a\sigma^2}{\kappa\varepsilon_r\varepsilon_0}\exp(-\kappa H)$$

$$P_R(H) = 2\pi a\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa\psi_0^{\,2}\exp(-\kappa h) \tag{25}$$

$$V_R(H) = 2\pi a\varepsilon_r\varepsilon_0\psi_0^{\,2}\exp(-\kappa h) \tag{26}$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a\sigma^2}{\kappa\varepsilon_r\varepsilon_0}\exp(-\kappa H) \tag{27}$$

$$V_R(H) = \frac{2\pi a\sigma^2}{\kappa^2\varepsilon_r\varepsilon_0}\exp(-\kappa H)$$

$$\sigma_0 = \varepsilon_r\varepsilon_0\kappa\psi_0 \tag{13}$$

van der Waals 相互作用　　凝集の源

van der Waals 力の近似式

$$P_A(H) = -\frac{aA}{12H^2} \tag{29}$$

$$V_A(H) = -\frac{aA}{12H} \tag{30}$$

A は Hamaker 定数

全相互作用エネルギーは

$$P_T(H) = \frac{2\pi a\sigma^2}{\kappa\varepsilon_r\varepsilon_0}\exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \tag{31}$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a\sigma^2}{\kappa^2\varepsilon_r\varepsilon_0}\exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \tag{32}$$

が得られる。

あるいは、

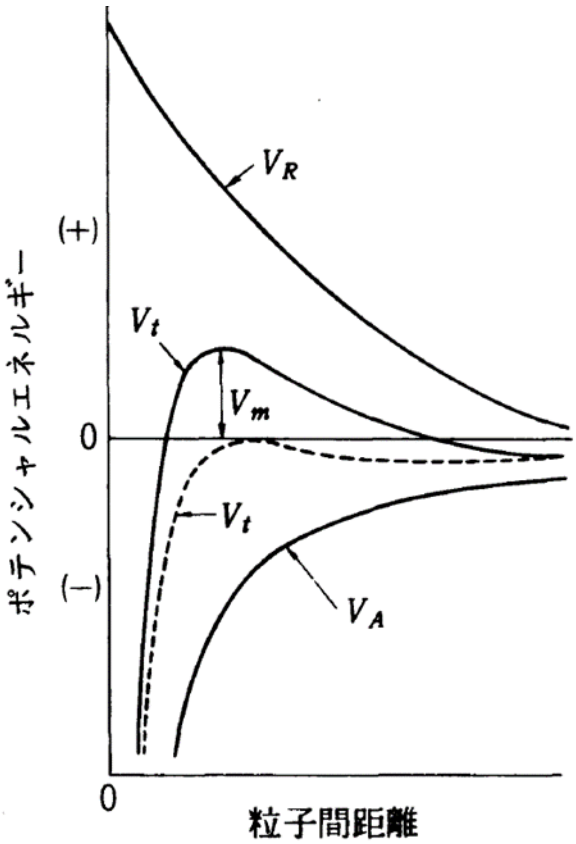
$$V_T(H) = 2\pi a\varepsilon_r\varepsilon_0\psi_0^{\,2}\exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H}$$

４．　豆腐を例にとって凝集と分散の制御をｐＨ を変えることで可能であることを説明せよ。

通常の大豆蛋白質の等電点は 4.5〜5.0 程度．pH 5 以上で、ー．pH 4.5 以下で、＋.
家庭の水の pH は　5.0〜6.0　なので，等電点付近ではホモ凝集するが，pH を上げると分散する.
豆腐を作るというか，固めるときにつかう，にがりの主成分は，塩化マグネシウムで少し硫酸マグネシウムなどが入っている．マグネシウムやカルシウムは，塩水の主成分のナトリウムと違って，イオンとしては２価の陽イオンとなって溶けている.
硫酸マグネシウムの硫酸イオンは２価の陰イオン.
一般に物質が凝集をおこすときに，あるトリガー（引き金）があって起こる．これを急速凝集といい，そのトリガーになるのが電解質イオン，つまり，塩.
凝集したものを再分散させるには，塩を取り除き，ｐＨ を等電点から遠ざければよい.
豆腐を重曹が入った水に入れると，溶ける，すなわち，大豆蛋白質が再分散する.

５．　DLVO 理論が、急速凝集理論に、理論的根拠を、どう与えたのか、説明せよ。

水中に分散しているコロイド粒子は粒子表面の相互の静電反発力により分散しているが，反対電荷をもつ電解質イオンを溶液中に添加していくと粒子表面電位がしだいに中和されて粒子間に引力が働くようになり，ついに凝集沈殿を引き起こすようになる．一定時間内に凝集沈殿を引き起こすに必要な一価，二価，三価の最低対イオン濃度を CI, C2, C3 とすると最低濃度の逆数の比 1/CI：1/C2：1/C3 ＝ 100：1.6：0.13 となり，これはコロイド系の臨界凝集濃度が使用する対イオン価の 6 乗に反比例することを示す．このようなタイプの凝集をシュルツ･ハーディ型凝集という.
この経験則は DLVO 理論から理論的根拠を与えている.



$$V_T(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0{}^2 \exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H}$$

電解質濃度を高めていくと，図の Vm となるところが出現する.
そこが，臨界凝集電解質濃度となり，次の式で表せる.

$$c_c = 8 \times 10^{-22} \frac{r^4}{A^2 v^6}$$

価数 v の 6 乗の逆数となって経験則を証明した.