

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. 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

静電気成分と浸透圧成分 (微粒子間・板間) 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  
(電磁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)

$$P_E = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2$$

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

$P_O$  は市に  $P_E$  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  $\psi_0$  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)

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

$\psi_{h/2}$ : 微粒子間・板間における電位



より、

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

(この近似は、 $\kappa h > 1$ 、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)

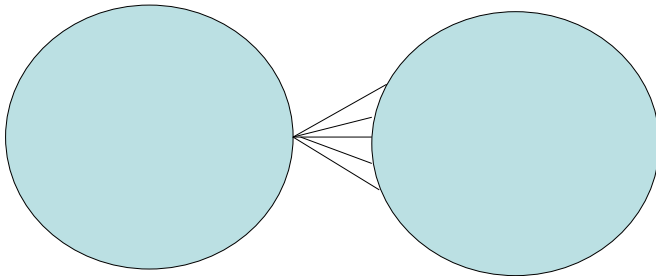
すると、

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

従って、平板間の電気二重層の相互作用エネルギーは

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

## 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  
( $H \ll a_1, a_2$ )

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

(21) と (22) より  $a_1 = a_2 = a$  のとき、

$$P_R(H) = \frac{64\pi a n k T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

従って、半径  $a$  の球形粒子の相互作用エネルギーは

$$V_R(H) = -\int_{\infty}^H P_R(H) dH = \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

よ、

$ze\psi_0/4kT \ll 1$  then  $\tanh(ze\psi_0/4kT) \cong ze\psi_0/4kT$   
 のとき、(23),(24)式は

( $ze\psi_0=4kT$ は、1:1 電解質で 25°C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)

$$P_R(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H)$$

$$P_R(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) \quad (27)$$

$$V_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H)$$

$$\sigma_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \psi_0 \quad (13)$$

### van der Waals 相互作用 凝集の源

van der Waals 相互作用

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

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

A は Hamaker 定数

### 全相互作用エネルギーは

$$P_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \quad (31)$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

が得られる。  
 あるいは、

$$V_T(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H}$$

2. 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、-、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。

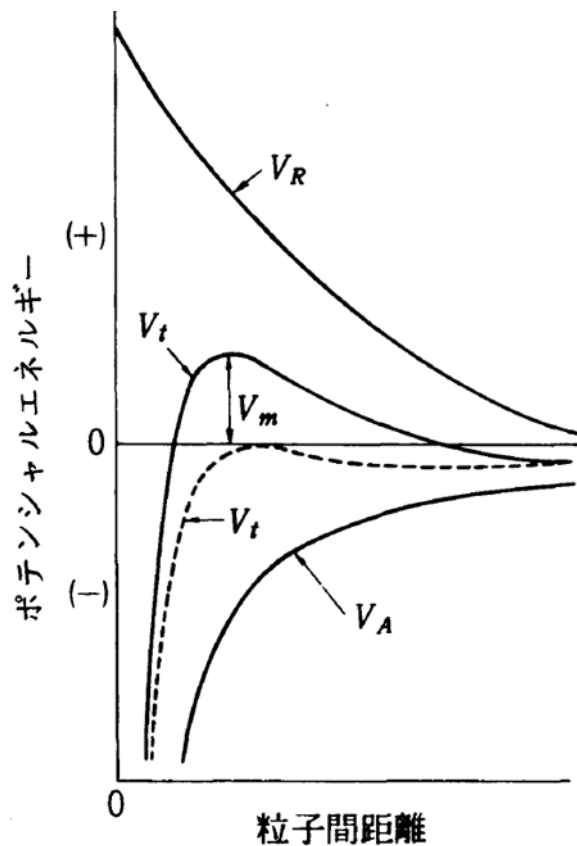
一般に物質が凝集をおこすときに、あるトリガー（引き金）があって起こる。これを急速凝集といい、そのトリガーになるのが電解質イオン、つまり、塩。

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。

### 3. 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  $C_1, C_2, C_3$  とすると最低濃度の逆数の比  $1/C_1 : 1/C_2 : 1/C_3 = 100 : 1.6 : 0.13$  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。



$$V_T(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H}$$

電解質濃度を高めていくと、図の  $V_m$  となる場所が出現する。そこが、臨界凝集電解質濃度となり、次の式で表せる。

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

価数  $\nu$  の6乗の逆数となって経験則を証明した。

4. 知っている単分散粒子（微粒子でもナノ粒子でも良い）の例をあげよ。

上手に作ったビールの泡，サイズの揃ったシャボン玉などでも，OK

5. 単分散粒子を合成するための3つの条件とは何か、述べよ。

サイズと形態を超精密に制御した単分散粒子を合成のためには、まずサイズの単一化は単分散粒子調製の5指針にしたがって行う必要がある。すなわち、LaMerモデルを基にした指針であり、

- 1) 平衡論的に目的生成物が得られる条件であること
- 2) 速度論的に副生成物が生成しない条件にすること
- 3) 核生成と粒子成長が明確に分離されていること
- 4) 粒子成長中の凝集・凝結が防止されていること
- 5) 系内に目的生成物を得るためのモノマー蓄積機構があること

となる。熱力学的に生成しえないものを合成することはできないので、当然1) 2) は粒子合成反応設計の段階でクリアされるべき条件である。残りの3つが、問われている3条件である。

さて、3)の条件は、右図で考えると考えやすい。図は粒子の直接的な前駆体モノマー濃度をy軸に、時間軸をx軸にとっている。時間とともにモノマー濃度が上昇し、飽和溶解度を超える。この段階では核生成は通常起きない。氷生成における過冷却現象と同様であり、その後臨界過飽和度を超えると、核生成が起こる。核生成と同時に、生成した核の成長も起こるので、最初に生成した核と、核生成期最後に生成した核のサイズは異なり、核生成期が極端に短いと、サイズ分布が小さくなること

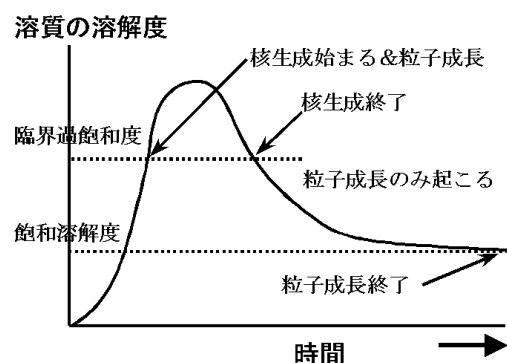


図 LaMerモデル

が理解できる。核生成と成長によってモノマーが急速に消費されるので、溶液中のモノマー濃度は減少傾向に転じ、やがて臨界過飽和度を下回り、成長のみが起こる段階となる。核生成が瞬時に終わり、ほとんど成長のみが起こるような条件であれば、粒子のサイズは自然と揃う。逆に核生成が継続的に起こると、最初に生じた核と最後に生じた核の成長度合いが異なり、サイズ分布が大きくなることが理解できる。

また、世の中のごく一般的な材料はほとんどが凝集によって成長して生成したものであることから、逆にサイズの均一性を得るためには、粒子間の凝集を徹底的に抑制しないといけない。これが4)の条件である。5)の条件は、核生成と成長の段階を速度論的に制御するためには、粒子生成系の中に、前駆体がりザーブされる何らかのシステムが構築されている必要がある、ということで、たとえば、ビールの泡の生成のように液中からのCO<sub>2</sub>供給が継続的に行われているからこそ、泡が生成するのである。