

物理化学 2(2YP 前期) 2020 年度第 10 回 電解質溶液

学籍番号		氏 名	
------	--	-----	--

活量と活量係数 #電解質溶液

1. 浸透圧 π は ^{ファン・ト・ホッフ}van't Hoff の式 (a) で表すことができる。

5% ブドウ糖水溶液の 25°C における浸透圧は

$$c = \frac{5 (\%) \div 180}{100 (\text{mL})} = \frac{50 (\text{g}) \div 180}{1 \text{ L}} = 0.278 \quad (\text{mol/L})$$

$$\pi = cRT$$

$$= (0.278 (\text{mol/L}) \times 10^3) \times 8.314 (\text{J/K/mol}) \times 298.15 (\text{K})$$

$$= 688\,561 \quad (\text{Pa})$$

濃度を mol/m³ 表記にして RT を掛け算した圧力 $\pi = 689 \text{ kPa}$ で表すのではなく、日本薬局方 (cf. p.32) ではオスモル濃度 $c = 0.278 \text{ osmol/L}$ を用いるとしている。

2. 電解質における束一的性質は、イオン濃度の合計に比例する。

したがって、生理食塩水 0.9% 塩化ナトリウム水溶液であれば以下が得られる。

$$[\text{NaCl}] = \frac{0.9 (\text{g}) \div 58.5}{100 (\text{mL})} = \frac{9 (\text{g}) \div 58.5}{1 (\text{L})} = 0.154 \quad (\text{mol/L})$$

$$\pi = cRT = ([\text{Na}^{\oplus}] + [\text{Cl}^{\ominus}])RT$$

$$= 2[\text{NaCl}]RT = 0.308RT = 762\,713 \quad (\text{Pa})$$

3. ヒトの血漿¹¹の浸透圧は、生理食塩水や 5% ブドウ糖水溶液と等しいとされる。しかし、生理食塩水 0.308 osmol/L, 5% ブドウ糖水溶液 0.278 osmol/L では 1 割以上の違いがある。重量モル濃度から計算した浸透圧が両方の水溶液で一致しないのは何故だろうか？

4. 初等教育では、温度一定であれば濃度に関係なく平衡定数は一定であると学習した。

しかし電解質水溶液ではそうならず、濃度が高くなるにつれて、カチオンとアニオンの電荷がそれぞれの対イオンによって打ち消されるため、濃度が低く見えてしまう効果が無視できない。熱力学では、理想溶液からの実在溶液のズレとして扱う。

5. そこで、電解質におけるイオン i の実効的な濃度を (b) a_i と定義する。

イオンの重量モル濃度 m_i (mol/kg) に対して以下のように表される。(通常 $0 \ll \gamma_i \leq 1$)

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (180)$$

ここで、^{ガンマ} γ_i を (c) という。(p.50, p.97 参照)

¹¹血液 blood は液体成分の血漿 plasma と固体成分の血球 blood cells からなるが、血液に溶解した線維タンパク質（フィブリノーゲン）の活性化により凝血したのち、成分分離した上清を血清 serum, 沈殿を血餅 clot という。

11 #電解質溶液

11.1 Debye-Hückel 理論とイオン雰囲気

Poisson-Boltzmann 方程式

電荷 Z_i, Z_j のイオン間にはたらく Coulomb 静電気力は式 102 で表された。^a

このとき、単位電荷に対して 1 個の中心イオン i の電荷 $Z_i e$ が及ぼす静電的作用を

(d) E という. ($Z_i e E$ は静電気力. 教科書 p.423 参照)

$$E = \frac{Z_i e}{4\pi\epsilon r^2} \quad (181)$$

中心イオン i における E は (e) ψ_i の勾配 $E = -\frac{\partial\psi_i}{\partial r}$ なので, ψ_i は以下になる.
($Z_i e \psi_i$ は静電ポテンシャルエネルギー.)

$$\psi_i = -\int_{\infty}^r E dr = -\frac{Z_i e}{4\pi\epsilon} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} = \frac{Z_i e}{4\pi\epsilon r} \quad (182)$$

今, 中心イオン i の周囲には, 単位体積あたり電荷 $Z_j e$ のイオン j が n_j 個ずつ N 種類分布しており, その結果として単位体積あたり電気量 ρ が分布していると考え.

単位空間あたりの電気量は,

$$\rho = \sum_{j=1}^N Z_j e n_j \quad (183)$$

(f) によれば, 微粒子の集合体の分布としてポテンシャルエネルギー $\Delta\epsilon_j$ の粒子ごとに $\exp(-\Delta\epsilon_j/k_B T)$ の頻度で出現する. (教科書 p.79 参照)

中心イオン i の周囲全空間を考えたとき, 分布平衡を形成している N 種類のイオン j は熱運動エネルギー $k_B T$ によって拡散する.

そして, 中心イオン i との静電ポテンシャル $Z_j e \psi_i$ とつりあった場所に分布する.

ΔE_j に静電ポテンシャルを代入すると, 全空間の電気量は

$$\rho = \sum_{j=1}^N Z_j e n_j \exp\left(-\frac{Z_j e \psi_i}{k_B T}\right) \quad (184)$$

(g) によれば, このとき ψ と電気量 ρ の関係は, (教科書 p.424 参照)

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (185)$$

式 185 に式 184 を代入したものが **Poisson-Boltzmann** 方程式である.

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{j=1}^N Z_j e n_j \exp\left(-\frac{Z_j e \psi_i}{k_B T}\right) \quad (186)$$

^a誘電率は真空の誘電率と比誘電率の積 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

Debye-Hückel の式

静電ポテンシャルに対して熱運動が十分大きい ($Z_j e \psi \ll k_B T$) と仮定すると、マクローリン級数より $\exp(\pm x) \approx (1 \pm x)$ の関係があることから、式 186 は以下で近似できる。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \approx -\frac{1}{\epsilon} \sum_{j=1}^N Z_j e n_j \left(1 - \frac{Z_j e \psi}{k_B T} \right) \quad (187)$$

式 187 は $\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \kappa^2 \psi = 0$ の形式に変換され、これを (h) 近似という。

解は $\psi = \psi_0 \exp(-\kappa r)$ の形式となる。 κ を (i) といい、 $1/\kappa$ を **Debye 長** という。

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1}^N Z_i^2 n_i \quad (188)$$

容量モル濃度 $m_i = \frac{n_i}{1000 N_A}$ とし、イオン強度を (j) と定義すると、

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 e^2 N_A}{\epsilon k_B T} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i^2 m_i \right)} = \sqrt{\frac{2000 e^2 N_A}{\epsilon k_B T}} \sqrt{J} \quad (189)$$

以上で得られた遮蔽定数を用いると、 γ_i は式 190 で表される。

$$\log_e \gamma_i = -\frac{Z_i^2 e^2}{8 \pi \epsilon k_B T} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a_i} \right) \quad (190)$$

- この統計力学によって導出された **Debye-Hückel** 理論では、 γ は水溶液中の個々のイオンを取り巻く (k) に由来し、モル濃度 C (mol/L) でデバイ長は $\kappa^{-1} \approx 0.3 / \sqrt{C}$ (nm) と近似される。
- 測定において個々のイオンについて活量を決定することは困難であるため、電解質の平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を以下のように定義する。

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\oplus} \gamma_{\ominus}} \quad (191)$$

- 第一に、式 190 はイオン強度 J の関数として次の「**Debye-Hückel の一般法則**」で表される。

$$\log_{10} \gamma = \frac{-A Z_i^2 \sqrt{J}}{1 + B a_i \sqrt{J}} \quad (192)$$

ここで a はイオン半径をあらわし、25°C におけるパラメータは $A = 0.5115 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$, $B = 0.3291 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2}$ と見積もられる。

a_i を nm 単位で表すと $B = 3.3$ となる。

- 第二に、分母において $B a_i \sqrt{J} \ll 1$ と近似すると次式で表され、これを「**Debye-Hückel の極限法則**」という。電解質濃度が 0.01 mol/L 以下なら有効であると言われる。

$$\log_{10} \gamma = -0.5115 Z_i^2 \sqrt{J} \quad (193)$$

5. 第三に, $Ba_i \approx 1$ と近似すると有用な「Güntelberg の式」が得られる.

$$\log_{10} \gamma = \frac{-0.5115 Z_i^2 \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \quad (194)$$

Güntelberg 式近似に用いる Ba_i について以下の値が紹介されている. (暗記は不要)

Ba_i (mol ^{-1/2} dm ^{3/2})	イオン種
1.0	K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , OH ⁻ , SCN ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
1.3	Na ⁺ , Pb ²⁺ CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻
1.7	Cd ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Hg ²⁺ CH ₃ COO ⁻ , (COO) ₂ ⁻ , S ²⁻
2.0	Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺
2.6	Mg ²⁺
3.0	H ⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺
3.6	Sn ⁴⁺ , Ce ⁴⁺

6. 日本薬局方一般試験法の崩壊試験第2液 (pH 6.8) について計算してみる.

リン酸の酸解離定数は $pK_{A1} = 2.12$, $pK_{A2} = 7.21$, $pK_{A3} = 12.67$ (25°C) であり, pH 6.80 ならば $[H_3PO_4] = 0$, $[PO_4^{3-}] = 0$ と近似して, $pK_{A2} = 7.21$ だけ考えればよい.

Henderson-Hasselbalch 式 128 において, $[HPO_4^{2-}] = [NaOH] = 0.0236$ とみなすと,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_A + \log_{10} \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7.21 + \log_{10} \frac{0.0236}{0.05 - 0.0236} \\ &= 7.21 + \log_{10} 0.894 = 7.16 \end{aligned}$$

このようになり, 活量=容量モル濃度とはなっていないことがわかる.

pH 6.8 における, 水素イオン濃度, 水酸化物イオン濃度を求めると,

$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{\text{pH}} = 1.58 \times 10^{-7} \\ [OH^-] &= 10^{pK_w - \text{pH}} = 6.31 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

容量モル濃度を用いてイオン強度を計算する. (中性付近は $[H^+]$ と $[OH^-]$ を無視できる)

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} \sum_{i=\text{ions}} Z_i^2 c_i \\ &= \frac{(+1)^2 [H^+] + (+1)^2 [K^+] + (+1)^2 [Na^+] + (-1)^2 [OH^-] + (-1)^2 [H_2PO_4^-] + (-2)^2 [HPO_4^{2-}]}{2} \\ &= \frac{(1.58 \times 10^{-7}) + (0.05) + (0.0236) + (6.31 \times 10^{-8}) + (0.0264) + 4 \cdot (0.0236)}{2} = 0.0972 \end{aligned}$$

ここで, Güntelberg 式 194 を用いて活量係数 γ を近似計算すると, ($Ba_i = 1.3$)

$$\begin{aligned} \log_{10} \gamma_{H_2PO_4^-} &= \frac{-0.5115 \cdot (-1)^2 \sqrt{0.0972}}{1 + 1.3 \sqrt{0.0972}} = -0.113 \\ \log_{10} \gamma_{HPO_4^{2-}} &= \frac{-0.5115 \cdot (-2)^2 \sqrt{0.0972}}{1 + 1.3 \sqrt{0.0972}} = -0.454 \end{aligned}$$

また、極限式 193 を用いて活量係数 γ を近似計算すると、

$$\log_{10} \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus} = -0.5115 \cdot (-1)^2 \sqrt{0.0972} = -0.159$$

$$\log_{10} \gamma_{\text{HPO}_4^{2\ominus}} = -0.5115 \cdot (-2)^2 \sqrt{0.0972} = -0.636$$

Henderson-Hasselbalch 式 128 において、活量¹²や活量係数 γ を用いると

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2\ominus}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus]} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2\ominus}]\gamma_{\text{HPO}_4^{2\ominus}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus]\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus}} \\ &= 7.21 + \log_{10} \frac{0.0236 \times 10^{-0.113}}{0.0264 \times 10^{-0.454}} = 7.21 + \log_{10} 0.408 = 6.82 \\ &= 7.21 + \log_{10} \frac{0.0236 \times 10^{-0.636}}{0.0264 \times 10^{-0.159}} = 7.21 + \log_{10} 0.298 = 6.68 \end{aligned}$$

7. 強電解質として、0.9%生理食塩水におけるイオンの活量について計算を行う。

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=\text{ions}} Z_i^2 c_i = \frac{(+1)^2 [\text{Na}^\oplus] + (-1)^2 [\text{Cl}^\ominus]}{2} = \frac{0.1538 + 0.1538}{2} = 0.1538$$

ここで、Güntelberg 式 194 を用いて活量係数 γ を近似計算すると、

$$\begin{aligned} \log_{10} \gamma_{\text{Na}^\oplus} &= \frac{-0.5115 \cdot (-1)^2 \sqrt{0.1538}}{1 + 1.3 \sqrt{0.1538}} = -0.1329 \\ \log_{10} \gamma_{\text{Cl}^\ominus} &= \frac{-0.5115 \cdot (-1)^2 \sqrt{0.1538}}{1 + \sqrt{0.1538}} = -0.1441 \\ (\text{Na}^\oplus) + (\text{Cl}^\ominus) &= [\text{Na}^\oplus]\gamma_{\text{Na}^\oplus} + [\text{Cl}^\ominus]\gamma_{\text{Cl}^\ominus} \\ &= 0.1538 \times (10^{-0.1329}) + 0.1538 \times (10^{-0.1441}) = 0.224 \end{aligned}$$

先に述べたように生理食塩水の浸透圧は5%グルコース水溶液 (0.278 mol/L) と同程度なので、この計算値では逆に小さすぎる。一般に強電解質水溶液の活量係数は、高濃度において Debye-Hückel 一般式 192 による予測よりも大きくなる。これを表すために実験的パラメータ b を用いた補正項を導入すると、

$$\log_{10} \gamma = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{J}}{1 + Ba_i \sqrt{J}} + bJ \quad (195)$$

この補正項は Debye-Hückel 近似において点電荷として扱っているイオンが、以下に述べるようにイオン対を形成することに対応すると考えられる。(0.9% NaCl では $b = 0.0365$)

8. 中心イオン i から距離 r で厚さ dr の球殻に存在するイオン j の数は $n_j \exp\left(-\frac{Z_j e \psi_i}{k_B T}\right) 4\pi r^2 dr$ であり、距離 r が小さいとき $\psi_i = \frac{Z_i e}{4\pi \epsilon r}$ と近似すると、単位厚さあたりのイオンの数は

$$n'_j = n_j \exp\left(-\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi \epsilon k_B T r}\right) \cdot 4\pi r^2 \quad (196)$$

¹²溶質 X の容量モル濃度を $[X]$ と表記するのに対して、活量は丸カッコで表し、 $(X) = [X]\gamma_X$ である。

r が小さいと強い静電気力のため単位厚さあたりの球殻に多くの対イオンを引きつける．一方 r が大きいと静電気力は弱い単位厚さあたりの球殻が増大するからイオン数が増す．したがって、ある距離 q に極小点が存在する．上式を r で微分し 0 と置くと、

$$q = \frac{|Z_i Z_j| e^2}{8\pi\epsilon k_B T} \quad (197)$$

この式からこの距離 q では、静電ポテンシャルエネルギー $|Z_j e \psi_i|$ が熱エネルギー $k_B T$ の 2 倍になっている．25°C の水中では $q = 0.357|Z_i Z_j| \text{ nm}$ と見積もられる．

q を **Bjerrum** の臨界距離といい、 q 以内に存在するイオン j は中心イオン i と会合するので、イオン半径 a_i が q より小さいものはイオン対を形成する．

カルボキシル基や硫酸基などをもつ有機アニオンは、無機カチオンやアンモニウム基などをもつ有機カチオンとイオン対を形成し有機溶媒に可溶となる．またアンモニウム基をもつ有機カチオンは、種々のアニオンや負の電荷をもつ有機アニオンとイオン対を形成し有機溶媒に可溶となる．

【問 258】 第 85 回国試問 21

水溶液の性質に関する記述のうち、正しいものはどれか．

- 1 水溶液の浸透圧は、凝固点（氷点）降下法を用いて測定できる．
- 2 界面活性剤の濃度増加とともに、その水溶液の表面張力は増加し、やがて水溶液中にミセルが形成される．
- 3 水とエタノールを混合したときに発熱するのは、エタノールが水和するためである．
- 4 0.05 mol/L NaCl 水溶液のイオン強度と 0.05 mol/L KCl 水溶液のイオン強度とは等しい．
- 5 pH の測定値には、水溶液中の水素イオンの活量が反映されている．

▼ 束一的性質（凝固点降下、沸点上昇、蒸気圧降下、浸透圧）はいずれも、希薄溶液において溶質濃度に比例する．

▼ 表面張力は、負吸着する電解質を加えると濃度依存的に増強する．一方、アルコールや低級脂肪酸、および界面活性剤を加えると、界面に正吸着することで表面エネルギーが低下する．

▼ 水-水間よりも水-エタノール間の相互作用は弱く不安定化し、熱エネルギーを放出する．この効果に比べれば、エタノール-エタノール間と水-エタノール間の違いは少ない．

【問 259】 第 95 回国試問 21

活量及びイオン強度に関する記述のうち、正しいものはどれか．

- 1 理想溶液では、活量係数は 1 である．
- 2 Na^+ 、 Cl^- の活量係数をそれぞれ γ_+ 、 γ_- とすると、NaCl の平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ は、 $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$ で表される．
- 3 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L CaCl}_2$ 水溶液のイオン強度は、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ である．
- 4 溶液中ではイオン間に相互作用が働くため、イオン強度が増大すると、平均活量係数は 1 より大きくなる．

▼ Debye-Hückel の一般法則 192 は $\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{-A|Z_+ Z_-| \sqrt{J}}{1 + B a_i \sqrt{J}}$

▼ $1.0 \mu\text{mol/L CaCl}_2$ のイオン強度 $J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 c_i = \frac{(+2)^2 \times (1.0 \times 10^{-6}) + (-1)^2 \times (2.0 \times 10^{-6})}{2}$

【問 260】 2017 年度期末試験 問 3

40 mmol/L リン酸水素二カリウムと 40 mmol/L リン酸二水素カリウムを含む水溶液の pH が 7.0 以下になることを導きなさい。

ただし、リン酸の酸解離定数は $pK_{A1} = 2.12$, $pK_{A2} = 7.21$, $pK_{A3} = 12.32$ である。

▼イオン強度は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 c_i \\ &= \frac{[K^+] + [H_2PO_4^-] + (-2)^2 \times [HPO_4^{2-}]}{2} \\ &= \frac{0.12 + 0.04 + 4 \times 0.04}{2} = 0.06 + 0.02 + 0.08 = 0.16 \end{aligned}$$

▼ Henderson-Hasselbalch 式から計算できる pH の値は以下になる。

$$pH = pK_{A2} + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7.21$$

▼問われている pH は上記でなく、Debye-Hückel 理論から活量係数を求めて補正する計算。

11.2 Gouy-Chapman 理論と#電気二重層

1. 人間・生物の皮膚や細胞膜は酸には強く、アルカリに弱い。
例えば $\text{Na}^{\oplus}$ を多く含む石鹸で肌があれば、正電荷を持つ逆性石鹸は抗菌剤になる。
2. 生体膜のリン脂質二分子膜や細胞性膜の表面はリン脂質で構成されている。
主に親水性頭部に位置するリン酸の負電荷によって負に帯電しているため酸には強い。
3. 帯電した界面の電気化学的な性質には次のような (ℓ) モデルが提案されている。

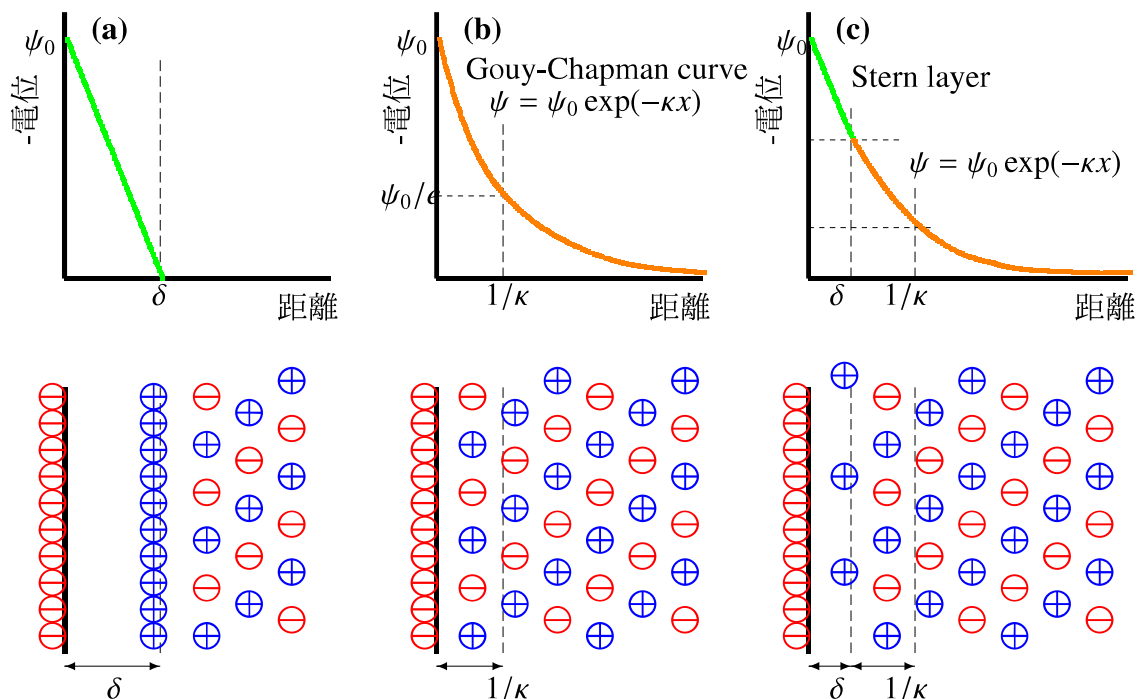
(a) Helmholtz は帯電した界面には、1 層の対イオンが配列して界面電位を相殺すると考えた。

(b) ^{グーイ チャップマン}Gouy-Chapman 理論では、点電荷とみなしたイオンは Boltzmann 平衡分布を示し、界面からの距離に対して電位が指数関数的に減衰すると考えた。

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa r) \quad (198)$$

$$1/\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2z_i^2 n_i^0 e^2}} \quad (199)$$

(c) Stern はイオンの大きさを認めると界面への対イオンの接近に限界があり、荷電界面近傍では Helmholtz モデルが、距離が離れると Gouy-Chapman モデルが有効とした。



4. 帯電したコロイドの粒子と媒質の界面には (ℓ) が形成される。コロイド粒子を電気泳動すると、イオンは界面と同時に動く層と、バルク（外部液）にとどまる層ができ、この境界を「すべり面」という。

電気泳動における電場に対するコロイド粒子の応答は表面電位ではなく、この「すべり面」における電位に由来し、この電位を (m) という。

11.3 分散系の安定性と電解質

1. 個々の分子間にはたらく van der Waals 相互作用は Keesom 配向力, Debye 誘起力, London 分散力の和に相当する. ポテンシャルエネルギーは粒子間距離の 6 乗に反比例する.

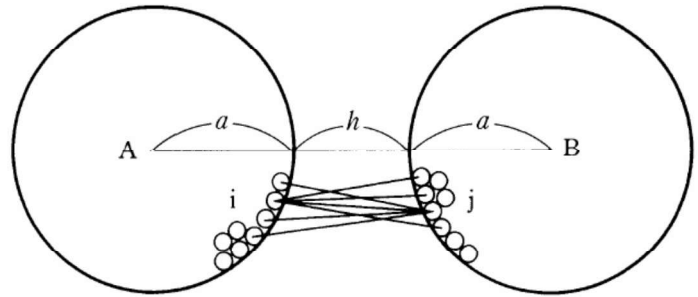
$$\begin{aligned}
 U_{\text{VDW}} &= U_{\text{orient}} + U_{\text{ind}} + U_{\text{disp}} \\
 &= \frac{-\mu_i^2 \mu_j^2}{3(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6} + \frac{-\mu_i^2 \alpha_j}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} + \frac{-\mu_j^2 \alpha_i}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} + \frac{-3h\nu_i \nu_j \alpha_i \alpha_j}{2(\nu_i + \nu_j)(4\pi\epsilon)^2 r^6} \\
 &= -\frac{\frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{3k_B T} + (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) + \frac{3h\nu_i \nu_j \alpha_i \alpha_j}{2(\nu_i + \nu_j)}}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} = -\frac{\beta}{r^6}
 \end{aligned} \tag{200}$$

しかし, 多数の分子が面をつくるときには相互作用は距離の 1 乗に反比例する.

間隔 h の平行な平面間にはたらく単位面積あたりの相互作用エネルギーは

$$U(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}$$

分散粒子を半径 a の真球と近似して, 表面間最短距離 H における VDW 相互作用を積分すると,



$$U(H) = -\frac{Aa}{12H} \tag{201}$$

2. この A を Hamaker 定数という. $A = \beta N^2 \pi^2$, ここで N は粒子の分子密度 (ρ/N_A) である.

物質 1 間の Hamaker 定数を A_{11} , 物質 2 間を A_{22} とするとき, 物質 1 と物質 2 間の Hamaker 定数は $A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}}$, また媒質 3 中の物質 1 間の Hamaker 定数は

$$A_{131} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2$$

さらに媒質 3 中の物質 1 と物質 2 間の Hamaker 定数は

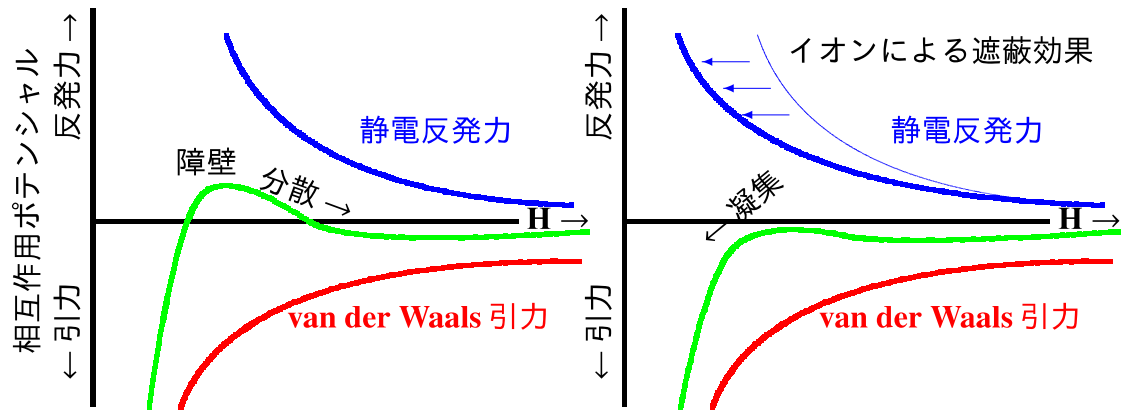
$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

このため, 媒質 3 中における粒子の分散性を向上させるためには, 粒子 1 と媒質 3 の Hamaker 定数 A_{11} と A_{33} が近いほうがよいことがわかる.

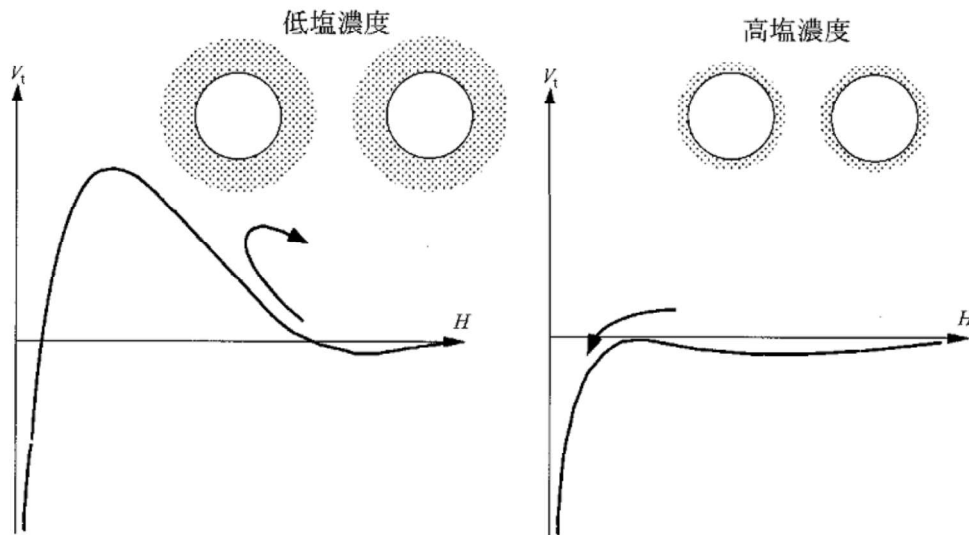
3. Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek 理論 (DLVO 理論) によれば, 荷電粒子であると静電反発力がはたらくと同時に van der Waals 引力がはたらく.

$$U(H) = \frac{64\pi a n k_B T \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa H) - \frac{Aa}{12H} \tag{202}$$

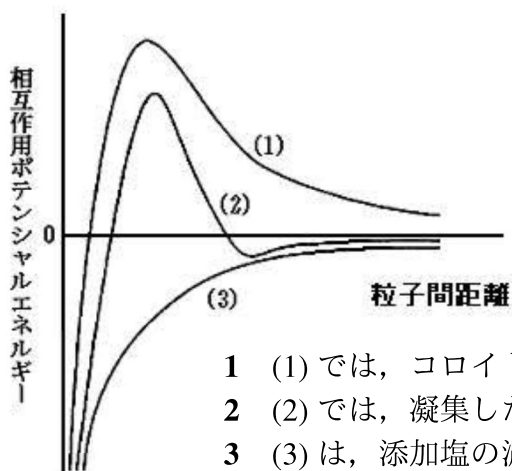
静電反発力を青色で, VDW 引力を赤色で示した. 塩濃度をくわえることで VDW 引力は変化しないが, 静電反発力は Debye 長が縮小することで同じ距離 H における静電反発が低下するためにエネルギー障壁が消滅することがわかる.



塩濃度が低いときには Debye 長 $1/\kappa$ が大きいため互いの静電反発力が影響しあうことで安定して分散している。一方、塩濃度を高くすると $1/\kappa$ が小さくなることでエネルギー障壁がなくなり、近距離において VDW 引力のために凝析が進行する。



【問 261】 第 94 回国試問 21



下図の曲線 (1)～(3) は、異なる添加塩濃度におけるコロイド粒子間相互作用のポテンシャルエネルギーと粒子間距離との関係を示している。ただし、(1) 及び (2) の極大点でのポテンシャルエネルギーは粒子の熱運動エネルギーより十分大きい。

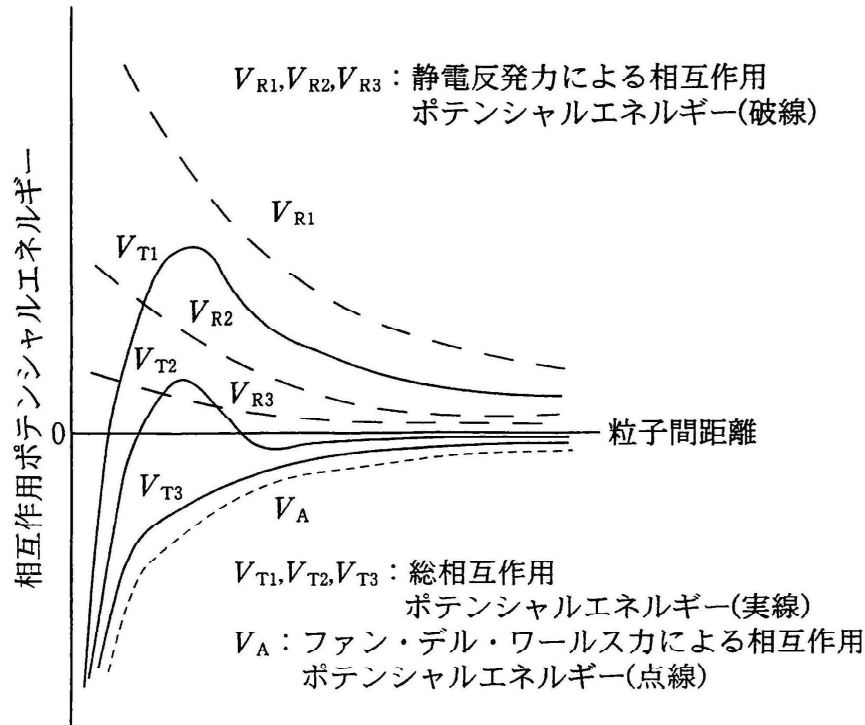
疎水コロイドの安定性に関する記述のうち、誤っているものはどれか。

- 1 (1) では、コロイド粒子の凝集が容易に起こる。
- 2 (2) では、凝集したコロイド粒子は振とうによって再分散させられる。
- 3 (3) は、添加塩の濃度が最も大きい。
- 4 添加塩の濃度が増加すると、コロイド粒子間の静電反発力が弱まる。

▼疎水性コロイド間の静電反発は、塩を加えられることで遮蔽効果がはたらし、減衰する。

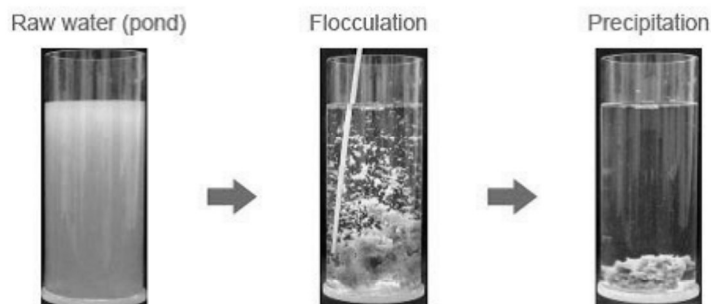
【問 262】 第 90 回国試問 21

分子コロイドの一種である疎水コロイドの安定性は、主に静電反発力と **van der Waals** 力によって決まる。コロイド粒子間に働く相互作用ポテンシャルエネルギーの概略図を下に示す。静電反発力による相互作用ポテンシャルエネルギーは添加塩濃度の違いにより V_{R1} , V_{R2} , V_{R3} で示される。**van der Waals** 力による相互作用のポテンシャルエネルギーを V_A とすると、各々の総相互作用ポテンシャルエネルギーは V_{T1} , V_{T2} , V_{T3} で示される。これに関する記述のうち、正しいものはどれか。



- 1 粒子間の **van der Waals** 力は分子間のそれより遠くまで働く。
- 2 V_{T1} のように、総相互作用ポテンシャルエネルギーが極大を有する場合はコロイド粒子は不安定である。
- 3 添加塩を増加していくと、静電反発力による相互作用ポテンシャルエネルギーは V_{R1} , V_{R2} , V_{R3} の順に大きくなる。
- 4 添加塩を増加していくと、総相互作用ポテンシャルエネルギーは V_{T1} , V_{T2} , V_{T3} と変化する。 V_{T3} の場合、コロイド粒子は不安定となり凝集する。

▼環境科学では汚染水に分散した物質を除き、浄化することを目的とするが、薬学で扱う軟膏やクリームでは成分を均質に分散させ、分離しないことが目的となる。



出典 <http://www.metconwater.com/technology/flocculation.html>

【問 263】 第 104 回国試問 171

コロイド分散系の性質に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 疎水コロイドの安定性は、粒子間の **van der Waals** 引力と静電反発力の総和で評価できる。
- 2 疎水コロイドに電解質が共存すると粒子表面の電気二重層は薄く（**Debye** 長が短く）なり、分散状態は不安定となる。
- 3 疎水コロイドの電荷と反対符号のイオンの価数が大きくなるほど、凝析価 (mol/L) は著しく小さくなる（遮蔽効果が大きい）。
- 4 親水コロイドに対する同濃度の 1 価陽イオンの塩析作用の強さは、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ である。
- 5 親水性の高分子コロイドにアルコールを添加すると、コロイドに富む液相と乏しい液相の 2 つに分離するコアセルベーションが起こる。

第 104 回 (2019 年 2 月実施) はこのように非常に高度で厳密な内容が出題された。

▼ **DLVO 理論**： 荷電粒子の分散安定性は粒子間の **van der Waals** 引力と静電反発力の総和で評価できる。

$$U(H) = \frac{64\pi a n k_B T \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa H) - \frac{Aa}{12H} \quad (202)$$

▼ **Debye 長**： 遮蔽定数 κ の逆数を Debye 長という。

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000e^2 N_A}{\epsilon k_B T} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i^2 m_i \right)} = \sqrt{\frac{2000e^2 N_A}{\epsilon k_B T}} \sqrt{J} \quad (189)$$

▼ **Schulze-Hardy** の法則： 負に帯電している疎水コロイドの凝析における凝析価は、電解質の陽イオン価数の 6 乗に反比例するという経験則である。

もし、中和によって静電反発力が消去されるならイオン価数に反比例するはずなので、電気二重層の反発を遮蔽していることを意味している。

のちに DLVO 理論によって裏付けされた。

▼ **Hofmeister 系列**： 塩析に要する最小濃度がアニオンでは、クエン酸イオン > 酒石酸イオン > 硫酸イオン > 酢酸イオン > $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ ，一価カチオンでは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ，二価カチオンでは $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

Hofmeister 系列の左にくるものは親水コロイドの表面荷電の電気二重層内に潜り込んでイオン対をつくることでみかけの電荷を低下させ、沈殿させる。このようなイオンをコスモトロピックイオンという。

Hofmeister 系列の右にくるものは表面電荷に接近することで双極子モーメントを形成し、塩溶させる。このようなイオンをカオトロピックイオンという。

▼ **コアセルベーション**： 極性の異なる溶媒を混ぜることで分散質の濃淡を伴う相分離すること (p.146 参照)。

医薬品が溶けない溶媒を二種類混合すると溶解することをコソルベンシーという (p.106 参照)。似て非なるものである。

【問 264】 2019 年製剤技師認定試験第 4 問

コロイド分散系に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- a) コロイド粒子が、まわりの分散媒との衝突によりランダムな動きをして粒子の沈降を遅らせる現象を **Tyndall 現象**という。
- b) コロイド粒子を取り囲む**電気二重層**の拡散層において、イオンは Boltzmann 分布を示す。
- c) コロイド粒子表面に形成される**電気二重層**の固定層と拡散層の境界近傍のすべり面における電位を、ゼータ (ζ) 電位という。
- d) 疎水コロイド溶液に電解質を添加したときの凝析作用は、一般にイオンの価数が小さいほど強い。