化学実験 B

熱力学と溶液化学,計算機実験

東京電機大学 類家正稔

2019年3月25日

以下に本テキストのカラーバージョンがあります。

http://chem.ru.dendai.ac.jp/Ruike/ru_i.ke/3_junior3/C_exp_B/C_exp_B.html

化学実験 B では,類家が担当する「熱力学と溶液化学」,「計算機実験」として以下のスケジュー ルに従って実験を行う(2章の「粘度測定」は行わない)。実験前に該当章を全て読んで理解してお くように。

注意 「レポート指導日」には,全てのレポートを完成した状態で持ってくること。

A さんと B さん	1日目	計算機実験	$\rightarrow 31$ 頁 5 章
	2日目	中和熱測定	$\rightarrow 15$ 頁 3 章
	3日目	密度測定(部分モル体積の決定)	$\rightarrow 7$ 頁1章
	4日目	界面活性剤と表面張力	$\rightarrow 19$ 頁4章

表1 「熱力学と溶液化学」、「計算機実験」スケジュール

C さんと D さん	1日目	界面活性剤と表面張力	$\rightarrow 19$ 頁4章
	2日目	密度測定(部分モル体積の決定)	$\rightarrow 7$ 頁1章
	3日目	中和熱測定	$\rightarrow 15$ 頁 3 章
	4日目	計算機実験	$\rightarrow 31$ 頁5章

EさんとFさん	1日目	密度測定(部分モル体積の決定)	$\rightarrow 7$ 頁1章
	2日目	計算機実験	$\rightarrow 31$ 頁5章
	3日目	界面活性剤と表面張力	$\rightarrow 19$ 頁4章
	4日目	中和熱測定	$\rightarrow 15$ 頁 3 章

G さんと H さん	1日目	中和熱測定	$\rightarrow 15$ 頁 3 章
	2日目	界面活性剤と表面張力	$\rightarrow 19$ 頁4章
	3日目	計算機実験	$\rightarrow 31$ 頁5章
	4日目	密度測定(部分モル体積の決定)	$\rightarrow 7$ 頁1章

Gさん(1 名班)	1日目	中和熱測定	$\rightarrow 15$ 頁 3 章
	2日目	計算機実験(Ε さん F さんとー緒に)	$\rightarrow 31$ 頁5章
	3日目	界面活性剤と表面張力(E さん F さんとー緒に)	$\rightarrow 19$ 頁4章
	4日目	密度測定(部分モル体積の決定)	→7頁1章

目次

第I部	熱力学と溶液化学	5
第1章	密度測定(部分モル体積の決定)	7
1.1	目的	7
1.2	概要	7
1.3	実験	8
1.4	検討事項	10
1.5	参考文献	10
1.6	実験上の注意....................................	10
第2章	粘度測定(行わない)	11
2.1	目的	11
2.2	概要....................................	11
2.3	実験	12
2.4	検討事項	14
2.5	参考文献	14
第3章	中和熱の測定	15
3.1	目的	15
3.2	概要....................................	15
3.3	実験	16
3.4	検討事項	17
3.5	注意	18
3.6	参考文献	18
第4章	界面活性剤と表面張力	19
4.1	目的	19
4.2	概要....................................	19
4.3	実験	20
4.4	検討事項	26
4.5	問題	27
4.6	参考文献	28
4.7	実験上の注意	28

第Ⅱ部	計算機実験	29
第5章	細孔内ポテンシャル場における分子の配置を計算する	31
5.1	目的	31
5.2	概要	31
5.3	実験(シミュレーション)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	31
5.4	検討事項	39

第 | 部

熱力学と溶液化学

第1章

密度測定(部分モル体積の決定)

1.1 目的

グルコースとスクロースの水溶液の密度を測定することにより,これらの部分モル体積を決定する。また, 得られた部分モル体積の値から,グルコースとスクロースの構造について考察する。

1.2 概要

物質の密度,あるいはモル体積(密度の逆数と分子量の 積で得られる)は非常に重要な量であり,その溶液の構 造に関するある種の知見を与える。溶媒Aに溶質Bが溶 けて,溶液として存在している状況を想定しよう。A,B ぞれぞれの物質量がnA,nBmolであるとき,この溶液 の(示量性変数のひとつである)体積Vの物質量に関す る偏微分を部分モル体積という。

$$V_{\rm A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm A}}\right)_{T,P,n_{\rm B}} \qquad V_{\rm B} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm B}}\right)_{T,P,n_{\rm A}} (1.1)$$

すなわち, $(\partial V/\partial n_A)_{T,P,n_B}$ はT, p, n_B を一定に保っ たまま(液の組成がほとんど変わらない程度に)微少量の A を溶液に加えたときの容積変化を 1 mol あたりにとっ た値と理解できる。部分モル体積は,その組成における溶 質分子(もしくは溶媒分子)の体積を表す物理量であり, 組成の関数になるのが普通である。すなわち,その組成条 件下における溶質分子(もしくは溶媒分子)のおかれてい るポテンシャルを反映する。図 1.1 に水 エタノール系 の部分モル体積を例として示した。横軸にはエタノール のモル分率 x_B をとっているが, V_A , V_B が x_B に対して 単調に変化せず,複雑な挙動を示すのは非常に興味深い。



図 1.1 水(A) – エタノール(B)系の部分モ ル体積

1.3 実験

グルコース担当とフルクトース担当に分けて実験し,実験終了後にパートナーの実験データを書き写せ。

1.3.1 試薬と器具

分類	名称			個数	実験前	実験後
		器物番号	体積			
		2	28.403	1		
		7	27.424	1		
		13	24.540	1		
		27	26.302	1		
		30	24.654	1		
器具	ピクノメータ	31	24.9583	1		
(ピクノメータ専用のかごの中)	(25 mL)	35	27.076	1		
		36	25.854	1		
		54	25.7491	1		
		59	24.0301	1		
		69	26.3474	1		
	70 79	70	28.2800	1		
		79	24.6226	1		
	バイアル瓶 (100 mL)			6		
	ピペット掛け			2		
				6		
器具(かごの中)	駒込ピペット(5 mL)			6		
	シリコンスポイト(大)			6		
	薬さじ(大)			3		
	薬包紙					
	浮き,輪ゴム			多数		
器具(実験台の天板下)	スターラー			4 台		
	グルコース					
	スクロース					

表 1.1 試薬と器具

1.3.2 糖水溶液の調製

 $glucose (M_W = 180.16 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})$ および sucrose ($M_W = 342.30 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$)を精秤し,下記の濃度の糖水溶液を調製する。水溶液を調整する際には浮力補正を行う。本実験の前に復習しておくように。

ここで示した体積は過去の測定値だから,おおよその目安程度に考え,各自できちんと測定するのが理想だが,時間がかかるし, 同じ作業の繰り返しとなるから,ここでは表の値を用いよ。

- 1. glucose 水溶液
 - 0.1 mol/kg (glucose 0.9 g + water 50 g)
 - 0.3 mol/kg (glucose 2.7 g + water 50 g)
 - 0.5 mol/kg (glucose 4.5 g + water 50 g)
- 2. sucrose 水溶液
 - $\bullet~0.1~{\rm mol/kg}$ (sucrose 1.7 g + water 50 g)
 - 0.3 mol/kg (sucrose 5.1 g + water 50 g)
 - 0.5 mol/kg (sucrose 8.5 g + water 50 g)

1.3.3 密度の測定

ピクノメーターの体積決定(行わない)



- 1. 乾燥してあるピクノメーターの質量を分析用電子上皿天秤で量る。
- 2. ピクノメーターに脱イオン水を入れ,恒温槽に 20 分間浸す。 \leftarrow 行わない^{*1}。
- 3. ピクノメーターの表面の水気をふき取り, ピクノメーター + 脱イオン水の質量を分析用電子上皿天 秤で量る(25 の水の密度 0.997047 g/cm³)。
- 4. 脱イオン水を捨てて, ピクノメーターを乾燥する(決して乾燥機などに入れないように)。
- 5. 脱イオン水の質量と密度(上述,文献値)より脱イオン水の体積,すなわちピクノメーターの正確 な容量を計算せよ。
- 試料の密度測定
 - ピクノメータの体積を測定したときと同じ要領である。糖水溶液の質量と上で決定したピクノメータの容量より密度を計算せよ。





図 1.3 ピクノメータに"浮き"をつける。(a) ピクノメータにつける一体型浮きと分割型浮き。(b) ピクノ メータ。(c) まずはじめに,一体型浮きの穴にピクノメータの首を差し込み,(d) 一体型浮きの上に分割型 浮きをのせ,(e) 輪ゴムで固定する。このように"浮き"をつけると,ピクノメータに試料液体を入れた状 態で水恒温槽に浮かべておくことができ,便利である。ピクノメータを恒温槽に浸す操作は行わない。



^{*1} ここ数年,あまりにも沈没事故が多いので,この操作は行わなくてよい。

1.4 検討事項

- 1. グルコース水溶液,スクロース水溶液の質量モル濃度(mol/kg)を計算せよ。
- 2. グルコース水溶液,スクロース水溶液の密度 $[g/cm^3]$ を求めよ。
- 3. グルコースとスクロースの部分モル体積〔cm³/mol〕を求めよ。
 - 密度測定からモル体積を求める方法(この他にもいくつか方法はある):
 縦軸に V/L ,横軸に m をとると,傾きが部分モル体積(cm³/mol)に相当する*2。ここで,V/L は溶媒1kg あたりの溶液の体積(cm³/kg)を表し,以下により計算できる。また,m は溶液の質 量モル濃度(mol/kg)を表す。

$$\frac{V}{L} = \frac{1000}{d} \times \frac{1}{1 - W}$$
(1.2)

- V 溶液の体積 [cm³]
- L 溶媒の質量〔kg〕
- d 溶液密度 $\left[g/cm^3 \right]$
- W 溶液の質量分率(=溶質の質量/溶液の質量)
- 4. グルコースとスクロースの部分モル体積について考察せよ。

1.5 参考文献

- 1. 鮫島実三郎,"物理化学実験法(増補版)", 裳華房(1989)
- 2. 藤代亮一,黒岩章晃,"溶液の性質I(現代物理化学講座)",東京化学同人(1966)
- 3. 総合化学実験編集委員会編,"総合化学実験",東京理科大学出版会(1994)

1.6 実験上の注意

1. 試料の秤量時には,室温,湿度,大気圧を測定せよ。

^{*2} 低濃度で相関が1次であれば、無限希釈における値となる。

第2章

粘度測定(行わない)

2.1 目的

ポリビニルピロリドン水溶液の密度測定,粘度測定によりポリビニルピロリドンの固有粘度,分子量を求める。

2.2 概要

液体をかき回して渦を発生させ,その後放置するとや がてその渦は消え,液体の動きは止まってしまう。この よく見かける現象はその液体の粘性を反映し,粘性の大 きな「ドロドロ」な液体と粘性の低い「サラサラ」な液体 とではずいぶん挙動が異なる。粘性というのは一種の摩 擦であり,それゆえ,かき混ぜることによって液体が得 たエネルギー(運動エネルギーと位置エネルギー)は熱と なって散逸し,水の運動はやがて止まってしまう。摩擦と いうのは液体中の高速に運動している部分と低速部分と の摩擦を意味する。これを図 2.1(a) に示した。液体内に 板を 2 枚平行に並べ, それぞれを速度 v と v + dv で移動 させる。(つまり,液体内に高速部と低速部をつくるとい うこと。)すると,この液体には相対速度(速度差のこと) と平行な板の間隔 dx で決定する速度勾配 D = dv/dx に 比例した剪断応力 f が働く。この剪断応力は液体の粘性 η に比例する。

$$f = \eta D \tag{2.1}$$

この粘性は実際には図 2.1(b) に示したようなガラス毛細 管中での流速を測定することにより得られる。このガラ ス毛管中で液体は図 2.1(b)の拡大図に示されたような流 速の勾配を持つ。上で得られた関係式を図 2.1(b) にで示 される幾何に適用すると次式が得られる。

$$\eta = \frac{\pi \Delta p r^4}{8V\ell} t \tag{2.2}$$



図 2.1 (a)液体内に高速で動く部分と低速で 動く部分が生じると,そこには剪断応力が発生 する。(b)毛管内を流れる流体。

ここで, Δp は毛管の両端間の圧力差,Vは時間tに流れた液体の体積を示す。

液体が溶液である場合は、純溶媒の粘性率 η_0 と溶液の粘性率 η との違いを次に示す相対粘度 η_r と比粘度 η_{sp} という2種類の方法で示すのが慣例となっている。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \qquad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \tag{2.3}$$



図 2.2 高分子水溶液には剪断力が働く

溶質が高分子である場合を想定すると,分子のかたまりが大きくなればなるほど粘性も大きくなり,分子の半 径が大きくなればなるほど粘性も大きくなる。

2.3 実験

2.3.1 器具

器具名	個数	器具名		個数
ビーカー (100 mL)	8	ストップウ	フ ォッチ	4
シリンジ (50 mL)	3	スターラー	-	1台
ピペット(5 mL)	8	撹拌子		6
ピペット帽	3	薬さじ		2
シリコンチューブ	8本	薬包紙		
ピンチコック	4			
器具名	粘度計番号	器物番号	粘度計定数 *1	個数
	OD	6854	0.00542	1
		6857	0.00588	1
リハローナ型柏皮計	00	6615	0.00242	1
		6616	0.00242	1
器具名	容量	器物番号	体積	個数
		31	24.9583	1
	25 mI	54	25.7491	1
		59	24.0301	1
		69	26.3474	1
		70	28.2800	1
		79	24.6226	1

表 2.1 試薬と器具

 $^{^{*1}}$ 粘度計定数とは , $\eta = (\pi \Delta pr^4/8Vl)t$ の関係式に含まれる $\pi \Delta pr^4/8Vl$ のこと。

2.3.2 ポリビニルピロリドン水溶液の調製

ポリビニルピロリドンを精秤し,下記濃度*2の水溶液を調製せよ。(実際には,ポリビニルピロリドンを溶解す るのには時間を要するので,予め既知量のポリビニルピロリドンをおおよそ 30 mL の脱イオン水に溶解して 配布する。脱イオン水でメスアップして試料として用いよ。つまり,この溶液を調製する際には浮力補正をす る必要はない。)

- 0.8×10⁻² g/cm³ (ポリビニルピロリドン 0.4 g + 脱イオン水)
- 1.6×10⁻² g/cm³ (ポリビニルピロリドン 0.8 g + 脱イオン水)
- 2.4×10⁻² g/cm³ (ポリビニルピロリドン 1.2 g + 脱イオン水)

2.3.3 粘度の測定

ウベローデ型粘度計を用いてポリビニルピロリドン水溶液の粘度を測定する。被測定試料の粘度により,用いるウベローデ型粘度計が異なる(0Cと0Bの2種あり)。下表を参考にせよ。

表 2.2 ウベローデ型粘度計の指定

粘度計番号	ポリビニルピロリドン水溶液濃度 [g/cm ³]
0C	0.8×10^{-2}
0B	$1.6 \times 10^{-2}, 2.4 \times 10^{-2}$

測定手順は以下の通り。

- 管Lより試料を入れ,液面が試料だめ球Aのm₃とm₄の間になるようにする。恒温槽にセットし,20分間放置する。このとき,鉛直になっていることを確認せよ。
- 2. 管 M をピンチコックで塞ぎ,管 N からシリンジで吸引し,試料だめ球
 D まで液面を引き上げる。
- 3. 管 M を開き, m₁から m₂までの流出時間を計る。流出時間の測定を3 回繰り返す。(ウベローデ型粘度計では,流出時間が3分30秒-16分 30秒の間に収まる必要がある。)
- 4. 平均流出時間を秒単位に直し,粘度計定数(脚注*1を参照せよ。)を掛け合わせると試料の動粘度が得られる。

2.3.4 密度の測定

1章を参照し,ポリビニルピロリドン水溶液の密度を測定せよ。



^{*2} g/cm³ は濃度の単位として用いている。溶液の単位体積辺りの溶質の質量という,普通は用いない単位である。密度ではない事に 注意せよ。

2.4 検討事項

- Huggins プロット, Mead-Fuoss プロットより, ポリビニルピロリドンの固有粘度と Huggins 定数 を求めよ。
- 2. Mark-Houwik-Sakurada 式よりポリビニルピロリドンの分子量を求 めよ。
 - ・ Mark-Houwik-Sakurada 式は , 以下のように表される。 $[\eta] = KM^{\alpha} \tag{2.4}$
 - η 固有粘度
 - K 高分子と溶媒の種類及び温度によって決まる定数 (ポリビニルピロリドン / 水 / 30 度では $K = 0.0393 \text{ cm}^3/\text{g}$)

 - M 分子量



図 2.4 Huggins プロット, Mead-Fuoss プロット

2.5 参考文献

- 1. 千原秀昭, 徂徠道夫, "物理化学実験法(第4版)", 東京化学同人(2000)
- 2. 藤代亮一,黒岩章晃,"溶液の性質I(現代物理化学講座)",東京化学同人(1966)
- 3. 総合化学実験編集委員会編,"総合化学実験",東京理科大学出版会(1994)

第3章

中和熱の測定

3.1 目的

HCl - NaOH の中和反応の反応熱を測定する。

- 反応によって系に温度変化が生じる事を観測し、
- 系の比熱を考慮する事によって温度変化を熱量に換算する。
- 反応の化学量論を考慮し,反応熱を得る。
- 熱測定を精度よく行う為の考察をする。

3.2 概要

熱化学で扱う主題は化学変化によって生ずる熱量変化である。一定圧力下において任意の一連の反応 $A \rightarrow \rightarrow B$ を想定しよう。この反応の熱量変化を Q とすると,

$$Q =: \Delta H = H_{\rm B} - H_{\rm A}$$

(3.1)

で表される。この式は,一定圧力で行われる反応の熱量変化はエンタルピーの変化として取り扱われること, また,エンタルピーは状態関数であり,最初の状態と最後の状態だけで決まる事(これはHessの法則と呼ばれ る。)を示している。Hessの法則は熱化学では極めて有用である。例えば,完結させるのがとても難しい反応 の反応熱をそれよりも容易に行える一連の反応の反応熱から計算することを可能にする^{*1}。つまり,Hessの 法則を用いると,反応に関与する化合物の生成熱^{*2}によって,ある任意の反応の反応熱を計算する事も可能に なる。

上述の反応による熱の出入り以外にも,混合や希釈,溶解などでも熱量の変化が観測される。これらは,混 合熱や希釈,溶解熱などと呼ばれ,前述の反応熱,燃焼熱などと同様に,それぞれに適した装置で直接測定*3さ れる。精密な熱量測定は0.3%以内の精度で行われるが,精度1%程度の測定には比較的簡単な構造の熱量計 で十分であり,自作も可能である。

^{*1} 説明するまでもない事だが,念のために最も簡単な例で説明しよう。C→Dの反応熱($\Delta H = H_{\rm D} - H_{\rm C}$)を知りたいにもかかわらず,残念な事にこの反応の反応熱を直接測定する事は極めて困難であるような状況を想定しよう。(困難な理由はいろいろあるだろう。たとえば,反応が極めてゆっくりしか起こらなく,熱量計の温度安定性がそれほど無い状況であるとか,もっと単純に,極めて小さい熱量しか示さない反応であるとか……)しかし,この反応には別の経路があって,C→E→Dで反応を起こすと,反応熱の測定は簡単だとする。この経路での各段階での反応熱を, $\Delta H_1 = H_{\rm E} - H_{\rm C}$, $\Delta H_2 = H_{\rm D} - H_{\rm E}$ とすると,興味ある反応熱 ΔH は $\Delta H_1 + \Delta H_2$ で求めることができる

^{*2} 実際には,生成熱は直接測定されるものは少なく,主として燃焼熱のデータから得る事が多い。生成熱を燃焼熱から計算できる事 もやはり Hess の法則による。

^{*3} 直接測定が難しい場合は, Hess の法則を駆使して熱量を計算する事ができるのは反応熱と一緒だが, 一般に, 直接測定された値 が最も良いとされる。

3.3 実験

3.3.1 試薬と器具

試薬はファクター値が3桁半以上わかっているものが望ましい。デジタル温度計は1/100 の分解能が必要 である。

分類	名称	個数	実験前	実験後
	デュワー瓶 (250 mL)	1		
	ゴム栓(24号)	1		
292 目	ビーカー (100 mL)	4		
		1		
(共通かご1の中)	安全ピペッター	1		
	ホールピペット (5 mL)	1		
	撹拌子	1		
	クランプ	1		
	ムッフ	1		
「留兵」	デジタル温度計	1		
(共通がこ20中)	ストップウォッチ	1		
	ピペット掛け	1		
器具(実験台の天板下)	スターラー	1		
器具(実験台に定置)	スタンド	1		
ピペット用引き出し(副手が指示する)	ホールピペット (25 mL)	2		
試薬	$1~{\rm mol/L}~({\rm f}{=}1.000)$ NaOH	60 mL		
(試薬棚)	1 mol/L (f=1.000) HCl	$70 \mathrm{mL}$		

表 3.1 器具

3.3.2 実験手順

- 1. デュワー瓶に1 mol/L NaOH 25 mL をホールピペットで量り取り,攪拌子を入れる。
- 2. スターラーの上に乗せ,フタをし,温度計,ロートを入れ,スターラーの電源を入れる。
- 3. 別のビーカーに 1 mol/L HCl 30 mL(25 mL+5 mL) をホールピペットで量り取る。
- 4. デュワー瓶内の温度が落ち着いたら,10秒ごとに9点(0-1分20秒間),温度を記録する。
- 5. 1 分 30 秒時に 1 mol/L HCl 30 mL を入れる。(できるだけビーカー内に液滴が残らないようにせよ。)
- 6. 再び, 9 点 (1 分 40 秒 3 分 0 秒), 温度を記録する。







3.4 検討事項

- 1. 中和熱を求めなさい。
 - サーモグラムを描け。
 - 混合前の温度の経時変化を最小自乗法でフィッティングせよ。
 - 混合後の温度の経時変化を最小自乗法でフィッティングせよ。
 - 混合時間における温度変化 △T を計算せよ。
 - ・ 実験系の比熱を水の比熱 4.18 J/(K · g) で近似して,観測された温度変化 ΔT を熱量 Q に換算せ よ*4。
 - ・中和に関与したイオンの物質量を計算し、中和熱 Δ_nH [kJ/mol]を求めよ。
- 2. 実験値と文献値を比較検討せよ。
- 3. 本実験の精度を上げる為の改善点を具体的に5個列挙しなさい。

 $^{^{*4}}$ もちろん,系の全量が何 $m\,mL$ あるのかというデータも必要である。また,ここでは中和後の液体の密度を $1.00
m\,g/cm^3$ とする。

3.5 注意

本実験では酸,塩基を用いるので,実験開始から終了まで防護眼鏡をかけよ。

3.6 参考文献

- ・カークウッド,オッペンハイム,関集三,菅宏訳,"化学熱力学"東京化学同人(1965).
- 千原秀昭,徂徠道夫編,"物理化学実験法 第4版"東京化学同人(2000).
- 足立吟也,石井康敬,吉田郷弘編"物理化学実験の手引き"2章(小川英生)化学同人(1993).

第4章

界面活性剤と表面張力

4.1 目的

濃度の異なる界面活性剤水溶液の表面張力を測定し,表面張力 – 濃度曲線を描く。この表面張力 濃度曲線 を解析する事によって,臨界ミセル濃度,飽和吸着量,および分子占有面積を求め,界面活性剤水溶液の構造 に関して考察する。

4.2 概要

界面活性剤(surfactant)は分子内に COOH, OHの様な親水基と,炭化水素の様な疎水基(親油基)の 部分をあわせ持つ物質である。この様な界面活性剤を水溶液にすると,液相内部よりも表面*1近傍で界面活 性剤濃度が大きい現象が確認される(図 4.1 参照)。この様に液相よりも表面相で濃度が大きい現象を吸着 (adsorption)とよび,特に気 液表面への強い吸着を界面活性(surface activity)とよぶ。高度に界面活性な 物質の溶液は異常な物理的性質を示す。溶液が希薄であるうちは界面活性剤は普通の溶質として振舞うが,あ る濃度において浸透圧,濁り度,電気伝導度,表面張力などの物理的性質に突然の変化が起こる。この事は界 面活性剤が会合している事を示唆する(図 4.1c,d参照)。この会合体をミセル(micelle)とよぶ。ミセルとは 親水基は水溶液と接触し,疎水基は内部に向かって配向している活性剤イオンの組織的な凝集体の事である。 また,その濃度以上でミセルの形成が認められる濃度の事を臨界ミセル濃度(critical micelle concentration : cmc)とよぶ。気 液(水)界面へ界面活性剤が吸着すると表面張力は低下する。この表面張力と吸着量の定量 的な関係はギブス(Gibbs)により導出されており,一般にGibbsの吸着等温式(Gibbs adsorption isotherm) として知られている。また,吸着は臨界ミセル濃度近傍で飽和するため,臨界ミセル濃度以上で表面張力は一 定値を示す。よって表面張力測定により臨界ミセル濃度を知る事が可能である。



図 4.1 界面活性剤水溶液の濃度と溶解状態を表す模式図。 は極性基を表し,ギザギザのしっぽは疎水性 基 (親油基)を表す。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)状態で溶解 (単分散 溶解)し,同時に気-液表面に吸着が起きる。界面活性剤の濃度が増加すると,ある濃度で表面への吸着は 飽和し (c),溶液内部ではミセルとよばれる会合体が形成される。この時の濃度を臨界ミセル濃度とよぶ。

^{*1} 相と相が接する部分を界面とよび,どちらかの相が気相である場合を特に表面とよぶ。

4.3 実験

4.3.1 試薬と器具

分類	名称	個数	実験前	実験後
	メスフラスコ (100 mL)	1		
	三角フラスコ (50 mL)	9		
	コニカルビーカー (200 mL)	1		
ガラス器具	ビーカー (100 mL)	1		
(班ごとのかごの中)	シャーレ (45 mm)	6set		
	駒込ピペット (5 mL)	5		
	駒込ピペット (2 mL)	1		
	白金環 *2	1		
	シリコンスポイト(大)	2		
	シリコンスポイト(小)	1		
	薬さじ(小)	1		
器具	歯科用ピンセット	1		
(共通かご1の中)	ピペット掛け	1		
	薬包紙	1 束		
	ラップ	1本		
	温度計	1		
	片対数グラフ用紙	1		
器具	ブンゼンバーナー	1		
(共通かご2の中)	チャッカマン	1		
92 8	Du Nouy 表面張力計	1		
	電子上皿天秤	1		
(场所は副于か指示9る)	分析用精密天秤	1		
	ドデシル硫酸ナトリム	1.44 g		
	(Sodium Dodecyl Sulfate : SDS)			
	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na , モル質量 288.38 g/mol			

表 4.1 試薬と器具

4.3.2 SDS 水溶液の調製

100 mL 容メスフラスコを用いて 5×10⁻² mol/L の SDS 水溶液を調製する*³(SDS を分析用精密天秤で 1.44 g 精秤)。次に, この 5×10⁻² mol/L SDS 水溶液をもとに,表 2 に示した②~⑨ 8 種類の濃度の SDS 水 溶液を調製する。希釈は表 2 に従って行う。表 2 では容量で表示してあるが, SDS 水溶液の密度を 1 g/cm³ として,三角フラスコと電子上皿天秤を用いて重量測定によって希釈せよ^{*4}。希釈した試料はよく混ぜるよう に。調製した SDS 水溶液は 7~8 mL 程度 (シャーレの高さの半分程度) をシャーレに入れて測定試料とする。

試料番号	1	2	3	4	5	6
濃度〔mol/L〕	5×10^{-2}	3×10^{-2}	$1.5{\times}10^{-2}$	5×10^{-3}	3×10^{-3}	2×10^{-3}
被希釈試料番号	-	1	1	1	2	4
容量 〔mL〕	-	30	15	5	5	20
脱イオン水量〔mL〕	-	20	35	45	45	30

表 4.2 試料の調製法

\bigcirc	8	9
$3{ imes}10^{-4}$	$3{\times}10^{-5}$	
4	5	8
10	5	5
40	45	45

溶液の調製法の例として,②の濃度の溶液の調製法を具体的に示す。電子上皿天秤に三角フラスコを乗せ, リゼロボタン を押して表示値をゼロにし,①の溶液を 30 mL (つまり 30 g) 量り,再び天秤の表示をゼロにす る。脱イオン水を 20 mL (20 g) を加えると②の濃度となる。正確に 20 mL (20 g) でなくても,19.98 mL(g) でも 20.03 mL(g) でもいいから,量りとった質量をしっかりとメモせよ。レポートを書く際には,このデータ をもとに,正確な濃度計算を行うこと。

^{*3} 一般的な方法としては、固体試料をメスフラスコに入れ、少量の水を注いでよく振って、固体試料を完全に溶解させる。その後で 更に水を注ぎ標線合わせを行う。しかし固体試料が界面活性剤の場合は、少量の水を入れた後に少しでも振ると溶液が発泡し、標 線合わせどころではなくなる。メスフラスコに SDS を入れたら、水をメスフラスコの器壁を伝わらせてゆっくりと泡立たない様に 注ぎ、最初から標線まで水を注ぐ。

^{*4} ビュレット等の測容器を用いて希釈するのが望ましいが,泡の存在によってメニスカスを見るのが非常に困難であるため重量測定により実験を行う。

4.3.3 表面張力の測定

デュヌイ (Du Nouy) の表面張力計を図 2 に示す。これは白金線の輪環 (白金環) を水平に試料液面に接触さ せ,この白金環を垂直に液面から引き上げる時の力を,ねじり秤で測定する装置である。液面に接触させた白 金環を垂直に持ち上げると,液体の膜が環の下側について持ち上がってくる。それを更に引き上げると,この 液体膜は切れて白金環から離れてしまう。この液体膜を引き上げて破るのに要する力を測れば表面張力が求め られる。

表面張力はその単位 N/m からわかるように単位長さ当たりに働く力である。表面張力を γ [N/m]とし, 液面に接触させた白金環の円周を ℓ [m]とすれば, この白金環を引き上げ液体膜から離すのに要する力は $2\ell\gamma$ [N]となる (白金環の内側と外側に液体膜が形成されるので 2 倍の因子が入る)。



図 4.2 2 Du Nouy の表面張力計。A:水準調整ねじ,B:張力測定ギアノブ,C:目盛付き円盤,D:バーニア,E:白金環 F:アルミ竿,G:標線,H:ゼロ点調整ギアノブ,I:シャーレ,J:試料台 K:試料台高 さ粗調ねじ,L:試料台高さ微調ねじ

直接測定と間接測定

上の説明で分かる様に,白金環の円周がわかれば,秤の指示値から表面張力を直接計算できる。これを直接 測定という。直接測定をするための条件は,ねじり秤の指示値が絶対値として較正されていることと,白金環 の円周が精密に測定される事である。一見簡単に思えるが,秤の絶対値を較正することは非常に労力を要す る。また,白金環は正確には完全な円ではないため,その円周の長さを測定するのもやっかいな事である。そ こで,予め表面張力の分かっている液体の表面張力を測定し,これを基準として試料の表面張力を算出する方 法を用いる。これを間接測定という。標準試料としては純水を用いるのが普通である。 以下で実際の測定手順を説明する。白金環の取扱い,装置のゼロ調整,標準試料による較正,試料の測定の順で行う。図 4.2 を参照せよ。

白金環の取扱い

白金環 E は歯科用ピンセットで吊す様にして扱う。指で触ると汚染,変形の怖れがある。白金環 E を装置 のアルミ竿 F に吊したり,外したりする時はシャーレにのせて静かに行う(図 4.3 参照)。白金環 E の洗浄は, 脱イオン水をシャーレに入れておき,白金環 E を浸し,引き上げた後バーナーで赤熱せよ。白金環 E を赤熱 したあとはしばらく(10 秒ほど)ピンセットで吊したままにしておくこと。すぐにシャーレなどに置くと,容 易に変形する。



図 4.3 白金環の取扱い

ゼロ調整

- 1. 水準調整ねじAにより装置の水準をだす。
- 2. 張力測定ギアノブ B をまわし,目盛付き円盤 C のゼロとバーニア D のゼロを合わせる。
- 3. 白金環 Eをアルミ Fの先端フック部分に吊す。
- 4. 赤い標線 G にアルミ竿 F が来る様にゼロ点調整ギアノブ H を左右にまわす。

標準試料による較正

- 1. 白金環 E を脱イオン蒸留水で洗浄する。
- 2. 白金環 E が冷えた後に再びアルミ竿 F に吊す。
- 3. ゼロ点が合っている事を確認せよ。
- 4. 標準試料 (脱イオン蒸留水)の入ったシャーレ I を試料台 J にのせる。
- 5. 標準試料と白金環 E との距離を近付けるために粗調ねじ K を調整する。
- 6. 微調ねじLにより更に白金環Eを近付け,白金環Eと標準試料を接触させる。
- 7. ギアノブBを静かにまわし標準試料から白金環Eが離れたら止める。
- 8. 目盛付き円盤 C とバーニア D により指示値を読む。
- 9. 少なくとも 3 回測定し平均値をだす。これを α_w とせよ。
- 10. 標準試料を試料台から降ろし,温度計により試料温度 tを測定せよ。

試料の表面張力測定

- 1. 標準試料による較正手順と全く同様にして測定せよ。平均値を α とする。
- 2. 標準試料として用いた純水 (実際には脱イオン蒸留水)の温度 t における表面張力を γ_w とし, 試料 (SDS 水溶液)の表面張力を γ とすると, γ は $\gamma = (\gamma_w/\alpha_w) = \beta \cdot \alpha$ より求められる。

 表 4.3
 水の表面張力の温度依存性

 温度 ()
 10
 15
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26

 表面張力 (mN/m)
 74.2
 73.48
 72.75
 72.60
 72.44
 72.28
 72.12
 71.96
 71.82

(例) 22.5 の脱イオン蒸留水で較正試験を行ったところ $\alpha_w = 87.3$ を得たとしよう。表 4.3 によれば 22.5 の純水は表面張力が $\gamma_w = 72.36 \text{ mN/m}$ である事がわかる。その後試料について測定を行ったところ $\alpha = 48.1$ を得たとすると,試料の表面張力は $\gamma = (72.36/87.3) \times 48.1 = 39.9 \text{ mN/m}$ と計算される。

			実験日	
大気圧	hPa	室温	湿度	%

換算係数の決定(標準試料:脱イオン蒸留水)

表 4.4 試料の調製法

測定値 1	測定値 2	測定値3	平均值 α_w	標準試料の温 度 <i>t</i>	温度 t での表 面張力 $\gamma_{ m w}$	換算係数 $\beta = \frac{\gamma_{w}}{\alpha_{w}}$
						W

表面張力の決定(測定は2回でよい)

試料番号	濃度	測定值1	測定値 2	測定値3	平均值 α	表面張力 $\gamma = \beta \cdot \alpha$
1	5×10^{-2}					
2	3×10^{-2}					
3	1.5×10^{-2}					
(4)	5×10^{-3}					
5	3×10^{-3}					
6	2×10^{-3}					
7	1×10^{-3}					
8	3×10^{-4}					
9	3×10^{-5}					

表 4.5 試料の調製法

4.4 検討事項

検討事項(1)では生データを対数グラフ用紙にそのままプロットせよ。検討事項(3)では検討事項(2)で予 め対数計算をしたデータを普通のグラフ用紙にプロットせよ。検討事項(1)と検討事項(3)で行うプロットは 本質的にはまったく同じものである。すなわち,対数グラフ用紙を用いることにより対数計算が省略できる。 とても便利なグラフ用紙だが,頭が慣れるまではかえって分かりにくい。「慣れ」が必要だがとても便利なツー ルだから使い方をマスターせよ。

- 1. 即日課題 片対数グラフ用紙を用いて表面張力 濃度曲線を作成しなさい。用いる単位は,表面張力 (mN/m),濃度(mol/L)とする。
- 2. 各自のデータを表 4.6 に示したようなワークシート形式で完成させなさい。
- 3. 表面張力 濃度曲線を作成しなさい。縦軸に表面張力〔mN/m〕, 横軸に濃度〔mol/m³〕の自然対数 をとりなさい。
- 4. 表面張力 濃度曲線より SDS の cmc [mol/m³] を求めなさい。まずは、おおよその cmc を推定し、 その近傍を拡大プロットする。推定した cmc よりも高濃度からの直線補外と低濃度からの直線補外の 交点を cmc とせよ (右図参照)。なお、直線補外は最小二乗法を用いよ。
- 5. Gibbs **の吸着等温式**:

 $\Gamma = -\frac{1}{aRT} \frac{d\gamma}{d\ln C}$ (SDS は電解質であるので a = 2 とする)

を用いて cmc における飽和吸着量 (mol/cm^2) を求めなさい。まず $d\gamma/d \ln C$ の値を求めよ。これは縦 軸を γ (N/m), 横軸を $\ln (C/mol \cdot m^{-3})$ でプロットした時の傾きに相当する。検討事項 4 で cmc を 求めるために導いた低濃度側の回帰直線の傾きがこれに相当する。単位を SI 単位系で揃えて計算する と mol/m² 単位で飽和吸着量が得られるので,これを mol/cm² に換算せよ。R = 8.314 J/(K·mol) で ある。

- 6. 飽和吸着量より cmc における SDS の分子占有面積〔Å²/molecule〕を求めなさい。分子占有面積は飽 和吸着量と逆数の関係にある。単位の換算に注意せよ。
- 注.レポートの考察は検討事項として挙げた上記6点をもとに定量的に考察せよ。

濃度 C		濃度の自然対数	表面張力 γ		
($\mathrm{mol/L}$)	($ m mol/m^3$)	$\ln (C/\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3})$	$(\mathrm{mN/m})$	(N/m)	
5.02×10^{-2}	$5.02 imes 10^1$	3.92	38.99	38.99×10^{-3}	
2.01×10^{-2}	2.01×10^1	3.00	41.00	41.00×10^{-3}	
:	÷	:	:	÷	

表 4.6 濃度と表面張力



図 4.4 表面張力 - 濃度曲線

4.5 問題

以下の設問のうち最低1問は解答せよ。

- 1. 界面相の内部エネルギーを $U^{\sigma} = TS^{\sigma} PV^{\sigma} + \sum \mu_i n_i^{\sigma}$ とし,界面過剰濃度(表面への吸着量) $\Gamma_i = n_i^{\sigma} / A$ と定義する。Gibbs の吸着等温式を導出せよ。ただし T :温度,S:エントロピー,P: 圧 力,V: 体積,A:界面の面積, μ : 化学ポテンシャル,n:物質量とし σ は界面相を表すものとする。
- 2. 水の表面張力の値から水分子1ヶを内部から表面に出すのに必要なエネルギーを計算せよ。ただし,水の密度は1.0 g/cm³とし,水分子は規則的に配列していると仮定する。
- 3. 界面活性剤はその分子の界面活性部分の荷電によって4種類に分類される。この分類とそれぞれの例を 1~2個調べなさい。
- 4. バイオサーファクタントの代表的物質として,リン脂質が挙げられる。リン脂質のミセル形成に関して 文献を探し,興味を持った点に関して論じなさい。
- 5. 逆ミセル,2分子層膜,ベシクルに関して調べ,生体膜と関連づけて論じなさい。
- 6. 生体膜を構成する脂質は一般に cmc が非常に小さい値をとる。この意義に関して簡単に論じなさい。
- 7. デュヌイの方法以外の表面張力測定法に関して調べなさい。
- 8. デュヌイの表面張力計を精度向上,操作性向上のため改良するとしよう。どの様に改造するか。図など を用いて具体的に説明しなさい。

4.6 参考文献

- 1. 鮫島実三郎,"物理化学実験法",裳華房(1989)
- 2. 総合化学実験編集委員会編,"総合化学実験",東京理科大学出版会(1994)
- 3. J.N.Israelachvili 著,近藤保,大島広行訳,"分子間力と表面力",マグロウヒル (1991)
- 4. 中垣正幸, "表面状態とコロイド状態(現代物理化学講座)", 東京化学同人(1968)
- 5. D.J.Shaw 著,北原文雄,青木幸一郎共訳,"コロイドと界面の化学",廣川書店 (1988)
- 6. 小野周, "表面張力(物理学 One Point 9)", 共立出版 (1980)
- 7. 日本化学会編,"コロイド科学 III 生体コロイドおよびコロイドの応用",東京化学同人 (1996)

4.7 実験上の注意

- 1. 試料の質量測定時には,室温,湿度,大気圧も測定し,質量とともに記録せよ。
- 2. 片対数グラフ用紙を準備して,測定データをプロットしながら測定を進めなさい。

時間に余裕がある場合は表 4.7 の濃度でも測定を行うこと。

試料番号	10	11	12	13
濃度〔mol/L〕	9×10^{-3}	$8{ imes}10^{-3}$	$7{ imes}10^{-3}$	$6{ imes}10^{-3}$
被希釈試料番号	1	1	1	1
容量〔mL〕	9	8	7	6
脱イオン水量〔mL〕	41	42	43	44

表 4.7 試料の調製法

第Ⅱ部

計算機実験

第5章

細孔内ポテンシャル場における分子の配置 を計算する

5.1 目的

細孔内にある分子は(自分以外の)他の分子と相互作用すると同時に壁とも相互作用する。すなわち,細孔 内に分子集団をとじ込めた場合,この分子集団がどのような配置を取るのかという問題は,分子間ポテンシャ ルと分子 壁相互作用ポテンシャルによって決定されると予想できる。本実験では,分子間ポテンシャルとし て Lennard-Jones ポテンシャル(別冊参照)を仮定し,細孔内ポテンシャルとしては Steele ポテンシャ ルの重ね合わせ(別冊参照)を仮定することによって細孔内の分子集団がどのような配置を取るかをカノニカ ルアンサンブル(正準集合)¹を用いたモンテカルロシミュレーション法によって決定する。

5.2 概要

別冊を参照せよ。

5.3 実験(シミュレーション)

何はともあれ、とりあえず一度、

- 1. パソコンをたちあげ
- 2. プログラムをコンパイルし
- 3. シミュレーションを実行し
- 4. 結果を見てみる

という一連の作業をしてみよう。シミュレーションの内容は,77 K において N_2 分子 (2 中心モデル)が細 孔内 (細孔径は 2.5 nm) でどのような配置を取るかを計算している。

注意 以下,本テキストでは(以前使用していた) iMac での操作を前提に説明している。2015 年度からは Mac mini を導入したことに伴い,OS の変更もあって,見た目の細部は異なるであろう。しかし,操作の本質 に変更はない(はず)だから,テキストに書かれている操作と同等の操作で対応せよ(詳細は副手もしくは類 家に聞くように)。

^{*1} N(粒子数)V(体積)T(温度)一定の条件における微視的状態の集合を正準集合という。

5.3.1 準備

- 1. iMac を立ち上げる。
 - 本体(ディスプレイ)左下の裏に電源ボ タンがあるので,これを押す(Macmini の電源ボタンは,本体後ろにある)。
- 2. 「化学実験 B」でログインする。
 - 「化学実験 B」をクリックする。
 - パスワード physical chemistry を入 力し,ログインボタンをクリックする。
- デスクトップ上にある simulation という 名前のフォルダを複製する。



- 「ファイル」メニューの「複製」を選ぶ。
- simulation のコピーというフォルダが生成されるので、これの名前を simulation2 などに変える。

simulation2フォルダは図5.2に示したようなフォルダを含んでいる。

000			andom 🚞	
	· · · ·			Q
▼ デバイス ■ iDisk ■ Macintosh HD	□ simulation2− ピクチャ 1	BULK	Input Random	cmcPran.c conditionSET.h constant.h

図 5.2 simulation2 フォルダ

- 5.3.2 ターミナルの起動
 - 1. 「ターミナル」を起動する。
 - 画面の下に配置された Dock にある「ターミナ ル」のアイコンをクリックする。
 - 2. ターミナルが起動し,ウィンドウが開く。
 - ウィンドウには
 Last login:Wed Feb 25 14:03:07 on console
 Macintosh-2:~student\$
 と表示される。1 行目は前回ログインした日時で
 ある。
 - 4. cd_Desktop/simulation2 *2と入力し,return キー を押す。
 - 5. Macintosh-2:simulation2 student\$ などと表示される。



図 5.3 iMac の Dock



図 5.1 iMac のデスクトップの一部

^{*&}lt;sup>2</sup> cd Desktop/simulation2の cd はカレントディレクトリを変更するコマンドである。ターミナルを起動した時点では,現ユー ザー(あなた)はユーザーのホームディレクトリにいる。(/Users ディレクトリの下に student という名前のディレクトリがあり, これが物理化学実験履修者でログインしたユーザーのホームディレクトリである。)この状態から Desktop ディレクトリの下にあ る simulation2 ディレクトリにカレントディレクトリを変更している。また,」は半角スペースを意味する。

5.3.3 とりあえずコンパイルして,シミュレーションしてみる

- 1. ターミナルに cd_PORE/Random と入力し, return キーを押す。
- 2. Macintosh-2:Random student\$ と表示される。
- 3. ターミナルに gcc_cmcPran.c_-o_cmcPran.exe と入力し, return キーを押す。
- 4. ターミナルに ./cmcPran.exe と入力し, return キーを押す。
- 5. ** CANONICAL MC PROGRM **

** Random configuration Start?? Yes=1 No=0 **

```
と表示される。
```

```
6. ターミナルに1 と入力し, return キーを押す。
```

7. -----

CYCLE	N	
204000000	50	
E	<e></e>	FLUCTUATION IN <e></e>
-1.7e+03	-1.7e+03	4.5
Eff	Wff	
4.3391e+07	1.1	
Р	<p></p>	FLUCTUATION IN <e></e>

のような表示がある。数値は刻々と変化していく。この瞬間がシミュレーション中である。

 シミュレーションが終了すると、 Macintosh-2:Random student\$ と表示される。

5.3.4 シミュレーション結果を見てみる

以上の作業で Random フォルダー中に幾つかファイルが出力されるが,重要なのは以下の2つ。

- N2_77.3_25.3.icRan.xyz:分子の初期配置の座標を記したファイル
- N2_77.3_25.3.1cRan.xyz:分子の最終配置の座標を記したファイル

つまり,これらは,分子をどういう配置にして計算し始めたのか,そしてシミュレーションの結果どういう 配置が得られたのかを記した重要なファイルである。これを見るには「VESTA」というアプリケーションを 使う。

- 1. VESTA は Dock に入っているので,まずはじめに N2_77.3_25.3.icRan.xyz を VESTA にドラッグ アンドドロップする。
- 2. 図 5.4(a) が表示される。
- 3. (a) で赤枠 1 で囲んでいる Space-filling にチェックを入れる。
- 4. (a) で赤枠 2 で囲んでいる Properties.... をクリックする。
- 5. 図 5.4(b) が表示される。(Atoms タブをクリックせよ)
- 6. (b) で赤枠 3 で囲んでいる Radii type: で van der Waals を選ぶ。
- 7. 分子の表示が図 5.4(c) のように変わる。



図 5.4 VESTA を用いてシミュレーション結果を見る。(a) 拡張子が xyz と示された出力ファイルを VESTA のアイコンにドラッグアンドドロップすると,この画面になる。赤枠 1 の Space-filling にチェッ クを入れた後,赤枠 2 の Properties.... をクリックすると (b) が開く。Atoms タブをクリックし,赤枠 3 の Radii type で van der Waals を選び, OK をクリックすると (c) の表示になる。

5.3.5 ここまでで何をやったのか

ここでシミュレーションしたプログラムのソースファイルは cmcPran.c である。これは,

- canonical monte carlo 法で, \leftarrow -canonical monte carlo
- 細孔 (pore)内に 50 個の N₂ 分子を配置し, ← Pore
- ランダムに初期配置を決め, ← random

細孔内ポテンシャルと分子間ポテンシャルによって連鎖を生成し,定常状態の分子配置を得るためのプログラムである*³。

これを gcc cmcPran.c -o cmcPran.exe でコンパイルし,実行ファイル cmcPranc.exe を生成している。このプログラムでは,コンパイルする際に次の2つのファイルを読み込んでいる。36頁にファイルの中身を示した。

- constant.h: Boltzmann 定数などの物理定数を記述している。
- conditionSET.h: プログラムを実行する際のパラメータ,例えばシミュレーションする分子の種類や 連鎖を何回発生させるかなどを記述している。

次の./cmcPran.exe でこのプログラムを実行している。つまり,./とは「実行しなさい」という意味のコマン ドである^{*4}。シミュレーションを開始するとすぐに,乱数によって 50 個の分子の配置を決定し,その (x,y,z) 座標をファイル icPran.xyz として書き出す。その後,5 分程度計算をし続ける。 この間に 50,000,000 回の ポテンシャル計算を行っている。

このプログラムを実行すると,予めランダムに決定されていた分子の配置は,ある定常状態に落ち着く。この 定常状態の分子配置の (x,y,z) 座標をファイル lcPran.xyz として書き出す。このようにして書き出された icPran.xyz と lcPran.xyz を図におこした物が図 5.5(a) と (b) である。定常状態では窒素分子が壁*5からの ポテンシャルによってトラップされ,壁のごく近傍に配置していることが鮮明に見て取れる。



図 5.5 N₂ 分子 (粒子数は 50 個) の初期配置 (a) と定常状態配置 (b) のスナップショット。

 $^{^{*3}}$ 具体的には,77 K において N_2 分子が細孔内(細孔径は2.5 nm)でどのような配置を取るかを計算している。

^{*4} と言うと、少し乱暴かもしれない。少しだけ丁寧に説明すると、実行ファイルを実行するには、そのファイルの位置をパス名で指定する。パス名は絶対パスでも相対パスでも構わない。今実行しようとしている cmcPran.exe はカレントディレクトリにあるので、カレントディレクトリを示すドット「.」を入力し、区切り記号「/」に続けて実行ファイル名 cmcPran.exe を入力する。すなわち、実行ファイルがカレントディレクトリにある場合に限って、本文にある「./とは「実行しなさい」という意味のコマンドである」が意味を持つ。

^{*5} ここでは壁は描いていないが,どこに壁があるのかは明らかだろう。

```
conditionSET.h
```

```
/*-----*/
                                                        */
/* Common parameters
/*
                                                        */
/* Nmax
                   Maximum particle number
                                                        */
/* NCycle
                   Length of Markov chain
                                                        */
/* NEqui
                   All ensemble averages for the thermodynamic
                                                        */
/*
                   quantities are collected over the last
                                                        */
/*
                   'NCycle-NEqui' configuration.
                                                        */
/* N
                   Number of particle
                                                        */
/*-----*/
#define NCycle ( 50000000 )
#define NEqui ( 25000000 )
#define Nmax ( 1000 )
int
     N = 50;
char gas_type[5] = "N2";
/*-----/
/* Parameters for LJ fluid
                                                        */
/*
                                                        */
/* Sigmaff
                  LJ diameter of fluid [Angstrom]
                                                        */
                  LJ well depth of fluid [K]
/* Epsilonff
                                                        */
/* mw
                   Molecular weight [kg/mol]
                                                        */
/* Temp
                   Temperature [K]
                                                        */
/* DrMax
                   maximum displacement [Angstrom]
                                                  */
/* satP
                   Satulated vapor pressure [Torr]
                                                        */
/*-----*/
#define Sigma ( 3.31 )
#define Epsilon ( 37.3 )
#define Temp ( 77.347 )
double DrMax = 5.0;
#define RSiteSite ( 1.0977 )
/*-----*/
/* Simulation box
                                                        */
/*
                                                        */
/* BoxLx, BoxLy, BoxLz Simulation box length for
                                                        */
/*
                            x, y, z directions [Angstrom]
                                                        */
/*
                   'boxLz' corresponds to the slit pore width H
                                                        */
/* Volume
                   Volume of the simulation box [Angstrom3]
                                                        */
/*-----*/
#define BoxLx ( 7.0 * Sigmaff )
#define BoxLy ( 7.0 * Sigmaff )
#define BoxLz ( 7.0 * Sigmaff )
#define Volume ( BoxLx * BoxLy * BoxLz )
```

constant.h

/*		-*/
/* Constant		*/
/* pi	circle ratio	*/
/* kb	Boltzmann constant [J/K]	*/
/* h	Planck constant [Js]	*/
/* NA	Avogadro number [molecule/mol]	*/
/* R	Gas constant [J/Kmol]	*/
/* eec	Elementary electric charge [C]	*/
/* Eps0	Permittivity of vacuum [F/m] $(F=A^2 s^2/m^2 kg)$	*/
/*		-*/
#define pi (3.14159265358	979323)	
#define kb (1.3807) //1.3	380658 * 10 ⁻ 23 * pow(10,-23)	
#define h (6.62608) //6.	6260755 * 10 ⁻³⁴	
#define Na (6.02214) $\ensuremath{//6}$.0221367 * 10 ²³ * pow(10,23)	
#define R (8.31451) //8.3	314510	
#define Sigmaff (3.615)	
#dofino Engilonff (101 5		

5.3.6 これ以外に何が出来るのか

様々なことができる。簡単なところからいけば、

- シミュレーションの計算回数を増減する。
- ユニットセルを大きくする。
- 粒子数を多くする。

などなど。これらは, 36 頁に示した conditionSET.h ファイルを少し書き換えるだけで実行できる。具体的 には

- #define NCycle (50000000) \longrightarrow #define NCycle (100000000)
- #define BoxLx (7.0 * Sigmaff) \longrightarrow #define BoxLx (10.0 * Sigmaff) #define BoxLy (7.0 * Sigmaff) \longrightarrow #define BoxLy (10.0 * Sigmaff) #define BoxLz (7.0 * Sigmaff) \longrightarrow #define BoxLz (10.0 * Sigmaff) • int N = 50; \longrightarrow int N = 100;

という具合である。しかし,プログラム中のパラメータが何を意味するのかを知らなくては,この書き換えは 出来ない。まずはプログラムを解読せよ。といっても,本体の cmcPran.c を読む必要はなく,conditionSET.h だけをきちんと理解すれば大抵の書き換えは出来るようになっている。気軽にできる最も大きな変更は,

● 吸着分子種を変更する^{*6}

ことだろう。デフォルトでは窒素分子になっているが,これを酸素分子にすることも可能だし,もちろん他の 分子にすることも可能である。更に,

分子の初期配置を自分で決める

ことも出来るようになっている。これは,Random フォルダではなくInput フォルダにある cmcPinp.c を使う。分子の重心の座標を inconf.txt ファイルに書き込み,これがポテンシャル計算の結果どのように変化するのかを試してみるのは非常に面白そうだ。



図 5.6 input フォルダ

ここまでは全て細孔内での分子の配置を計算してきたが、細孔内ポテンシャルを外した所謂

バルク相のシミュレーション

も可能である。これは PORE フォルダではなく BULK フォルダに入っているセットを使う。

 $\mathbf{38}$

^{*6} 等核二原子分子に限る。

5.4 検討事項

下記の事項について検討せよ。

- 1. デフォルトのまま^{*7}でよいので,細孔内において N_2 分子が 77 K でどのような配置を取るのかを計算 し,その初期配置と定常状態での配置を VESTA で可視化し報告せよ^{*8}。初期状態はランダムとする。
- 2. いろいろな計算回数で細孔内における N_2 分子の配置を計算し, VESTA で可視化して報告せよ。
- 3. 初期状態を自分で設定し,細孔内において N₂ 分子が 77 K でどのような配置を取るのかを計算し,その初期配置と定常状態での配置を VESTA で可視化し報告せよ。初期状態を偏った配置にして,その変化をみると面白いだろう。
 - 初期配置は iniconf.txt に記述する。
 - 0.00 0.00 0.00
 - 2.00 0.00 0.00
 - 4.00 0.00 0.00
 - 6.00 0.00 0.00

のように,x 座標,y 座標,z 座標の順で記述する。座標の単位は $m \AA$ である。

 座標の最大値,最小値はユニットセルの大きさを決定する BoxLx, BoxLy, BoxLz で 決まる。例えば, Sigmaff (3.615) で, BoxLx (7.0 * Sigmaff) である場合は, BoxLx = 7.0 × 3.615 = 25.305Å であるので, x 座標は -12.5Å ~ +12.5Å の範囲とする。

^{*7 「}プログラムを何も書き換えなくてよいので」という意味。

^{*8} MacOS では, command キーと shift キーと4(数字の4, F4 ではありません)を同時に押すと, カーソルの形が矢印から十字 に が重なった物に変わるので,この状態で範囲を指定すれば,その範囲のスクリーンショットを PNG ファイルに書き出してく れる。このファイルは,デスクトップ上に「ピクチャ1」などという名前で保存されるので,これをレポートに貼付けよ。