

## 実験3 分子と極性 【応用化学専攻対象】

### 実験3C 吸着（電荷と分子間力）

#### [目的]

本実験では、親水基と疎水基の双方を有する安息香酸の溶液を、アルミナ固体（表面親水性）に吸着させたときの時間に対する濃度の変化を測定し、吸着等温線を作成する。これをもとに、Langmuir（ラングミュア）吸着等温線との比較を行うとともに、安息香酸の吸着断面積（1分子が吸着点を覆う面積）を求める。

#### [基本知識と実験概要]

##### 1). 吸着とは

「吸着」とは、ある特定の成分（化合物）が固体表面に引き寄せられ、その表面に弱い力で付着する現象のことをいう。吸着する成分は、気体の分子でも溶液中の溶質（解けている成分）であってもよく、それらの成分が固体上にくっつくとき、広い意味の「吸着」が生じる。この吸着の強さは、「吸着する分子」および「吸着される固体表面」の両方の関係に基づく。

例えば、吸着する側が正の電荷（+）をもつ分子であったとき、固体表面の負電荷（-）の電荷をもっている部位（吸着点）に容易に吸着し安定となる。当然、正と負が逆でも同様である。他のケースでも、例えば疎水性分子（電荷分離のないもの、油のような性質のもの）は表面に疎水性を有する固体上に吸着しやすく、また電子供与性（錯体や有機金属などに豊富）の分子は電子吸引性の吸着点を持った固体表面に吸着しやすい。（当然、電子吸引性分子は電子供与性吸着点に吸着しやすい。）一般に吸着の強さは、吸着物と固体表面の吸着点との間の分子間力（ファンデルワールス力）によって決まる。

吸着剤として有名なものに、活性炭（結晶性が低く表面積の大きな黒鉛）やシリカゲル（多孔性のシリカ）などがある。いずれも、

固体の表面積が極めて大きく、電子吸引・供与性や親水性があるため、日常生活でも吸湿や脱臭など揮発物質の吸着除去に広く用いられている。これは、揮発成分の気体分子を吸着させることにより凝集して集めることができ、しかも使い捨てが可能なほど安価であるためである。

吸着分子は、吸着前に比べて吸着後の方がわずかでもエネルギー的に安定化されるので、吸着時には「吸着熱」とよばれる発熱が生じる。よって、吸着現象は低温のほうが起こりやすく、逆に高温になる

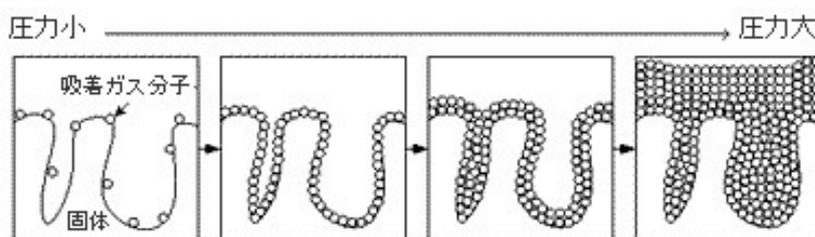


図 5A-1 固体表面への吸着のイメージ（気体分子の場合）。  
《島津製作所編「吸脱着等温線」解説資料より》

と吸着分子が表面から揮発する「脱離（脱着）」が起こる。この脱離（脱着）は吸熱反応である。

ちなみに、実験1で行う「指示薬」の吸着（実験1A）および触媒反応（実験1B）は、ともにこの「吸着」の現象なしでは起こりえないものであり、固体表面への分子の吸着が必ず起こるためである。

## 2) 吸着等温線

吸着等温線とは、固体(活性炭など)と被処理水を一定温度において接触させ、平衡状態に達したときの液濃度と、そのときの固体単位重量当りに吸着した量の関係をグラフにしたものをいう。

## 3) Langmuir (ラングミュア) の吸着等温式

Langmuir の吸着等温式は、最も古くから用いられている吸着モデルからの理論式で、いくつかの仮定のもとに導かれた代表的な式である。

平衡吸着と吸着等温式の詳細な解説については、以下も参照してほしい。

- ・「アトキンス物理化学要論」第10-11章（吸着と吸着等温線）
- ・「アトキンス物理化学(下)」第25章（固体表面の過程：吸着等温式）

Langmuir の吸着等温式において、以下の仮定をもとにする。

- ・ 固体表面には、有限の吸着点 ( $N / \text{mol g}^{-1}$ ) がある。
- ・ 吸着点は、いずれも全て等価である（同一の吸着点しかない）。
- ・ 吸着分子同士には、相互作用がない。

いま、吸着平衡（見かけ上、吸着速度がゼロになったとき）の場合を考える。実際は吸着平衡の時には、分子が吸着する速度 ( $V_a$ ) と脱離する速度 ( $V_d$ ) が等しくなったときのことである。このとき、

- ・ 吸着速度 ( $V_a$ ) において、吸着速度定数を  $k_a$
- ・ 吸着速度 ( $V_d$ ) において、吸着速度定数を  $k_d$
- ・ 吸着点の数 :  $N / \text{mol g}^{-1}$
- ・ 吸着平衡濃度 :  $C_A$
- ・ 被覆率 :  $\theta$ （固体の吸着点  $N / \text{mol}$  が全て被覆されると、 $\theta = 1$ ）

とすると、次の二つの速度式が成立する。

$$V_a = k_a C_A N (1 - \theta) \quad [5A-1]$$

$$V_d = k_d N \theta \quad [5A-2]$$

吸着平衡時には  $V_a = V_d$  となるので、上の2つの式より Langmuir の吸着等温式が導かれる。

$$k_a C_A N (1 - \theta) = k_d N \theta \quad \therefore \theta = \frac{(k_a / k_d) C_A}{1 + (k_a / k_d) C_A} \quad [5A-3]$$

ここで、吸着平衡定数を  $K_{ad}$  ( $K_{ad} = k_a / k_d$ ) とおくと、次式に示される。

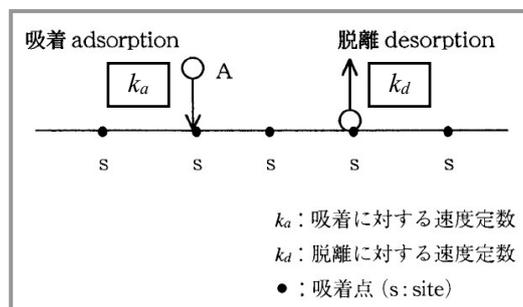


図 5A-2 吸脱着のモデル。

$$\theta = \frac{K_{ad} C_A}{1 + K_{ad} C_A} \quad [5A-4]$$

#### 4) 安息香酸のアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上への吸着

安息香酸 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH : 右図) は、疎水性のフェニル基と親水性のカルボキシル基を分子内に共有しているため、アルミナなどの親水性表面には親水基であるカルボキシル基が分散的に吸着しやすく、しかも安息香酸分子同士の相互作用 (分子間で近接しようとする分子間力) に乏しい。そのため被覆率  $\theta$  が 1 より小さい場合は表面上に孤立的に吸着し、また  $\theta$  が 1 以上になると疎水基であるフェニル基同士の疎水性相互作用 (分子間力的一种) によって二層目の吸着が均一的に起こるといふ特徴を有する。

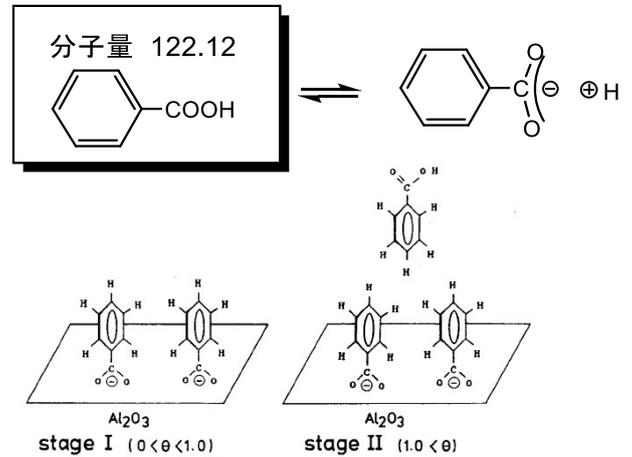
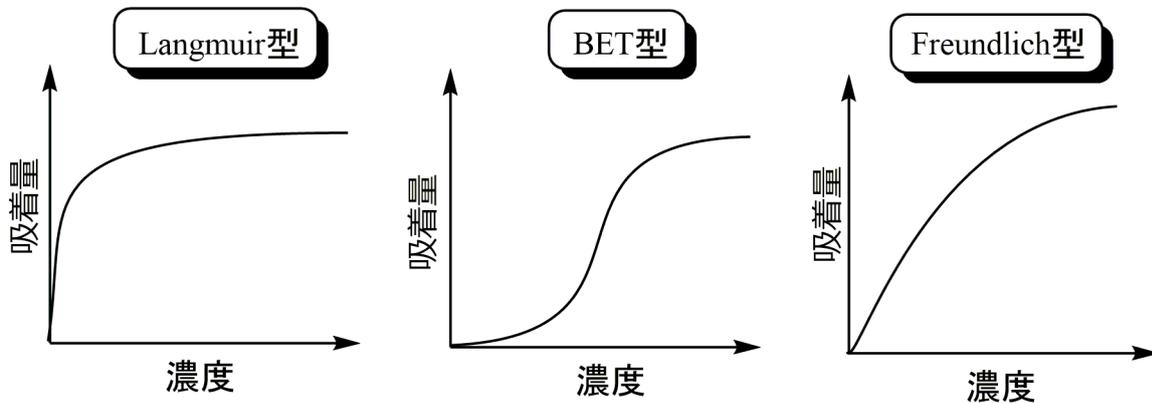


図 5A-3 安息香酸のアルミナ上への吸着モデル.

そこで本実験では、比較的極性が大きくないメタノールを溶媒とする (ヘキサンなどの無極性溶媒には安息香酸が溶解しない)。その安息香酸溶液の中にアルミナ固体を懸濁させて静置すると、次第に吸着平衡の状態に近づく。これを利用し、安息香酸の吸着等温線を作成するとともに、による等温線との比較を行う。



## [器具と試薬]

スクリー管瓶(20-50mL)	4本	分光光度計・石英セル
アルミナ(粉体)		駒込ピペット・スポイト(分取用)
メタノール(溶媒)		25 mL ホールピペット 1本
安息香酸		10 mL ホールピペット 1本
50 mL メスフラスコ	3本	5 mL ホール(メス)ピペット 1本
100 mL メスフラスコ	1本	安全ピペッタ 1個
バット(氷冷用)		

## [実験手順]

### 5A-1 溶液の調製と吸収スペクトルの測定

この実験は、とくに操作に慎重さを必要とする。分光光度計での測定結果に異常な値が出た場合は、実験を最初からやり直すこと。

- 1)  $2.00 \times 10^{-3}$  mol/L 安息香酸メタノール溶液 100 mL を調製する。必要な安息香酸  $2.00 \times 10^{-4}$  mol (質量は各自計算せよ) を正確に秤量し、100 mL メスフラスコに入れる。これにメタノール(中央実験台の洗瓶を用いてよい)を加えて100 mL とし、よく振り混ぜて均一な溶液とする。

これを溶液 A とする。

- 2) 調製した溶液 A を、分光光度計にて吸光度を測定する。安息香酸メタノール溶液は、可視光域(400-850 nm)には吸収はなく、主に紫外光域に顕著な吸光を示す。とくに 260-290 nm にベンゼン環の  $\pi-\pi^*$  遷移に起因する特徴的な吸収があり、275 nm を吸光度の極大とする(図 5A-4)。そこで、この波長の吸収を安息香酸の濃度の評価に適用する。

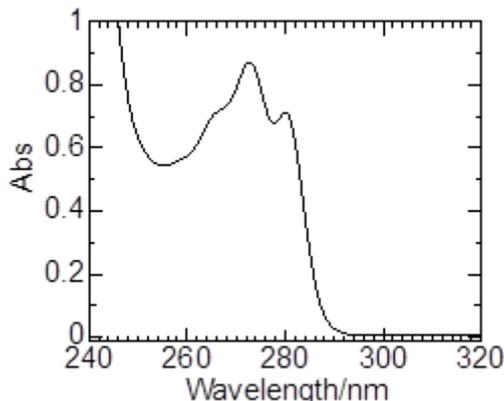


図 5A-4 安息香酸(1mM)メタノール溶液の吸収スペクトル。

まず、分光光度計の参照セル・試料セル(いずれも石英セルを使うこと。ガラスセルは不可)の両方にメタノールをセットしてゼロ調整する。次に、試料セルを 1) で調

製した安息香酸メタノール溶液に入替えてセットし、波長 275 nm での吸光度(Abs)を記録せよ。

なおこの値が  $1.7 \pm 0.2$  の範囲にない場合は、分光光度計での測定を要確認。(それでも問題解決しない時は 1) の溶液 A の調製をやり直すこと。これが間違っていると後の実験に影響する。)

- 3) 50 mL メスフラスコに、溶液 A を 25.0 mL ホールピペットで分取し移す。これにメタノールを加えて正確に 50.0 mL に希釈し、 $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L 溶液とする。これを溶液 B とする。
- 4) 同様に、別の 50 mL メスフラスコに、溶液 A を 10.0 mL ホールピペットで分取し移す。これにメタノールを加えて正確に 50 mL に希釈し、 $4.00 \times 10^{-4}$  mol/L 溶液とする。これを溶液 C とする。
- 5) 同様に、別の 50 mL メスフラスコに、溶液 A を 5.00 mL ホールピペットで分取し移す。これにメ

タノールを加えて正確に 50.0 mL に希釈し、 $2.00 \times 10^{-4}$  mol/L 溶液とする。これを溶液 D とする。

《以下の 6)–8) は同時進行でよい》

- 6) 溶液 A–D を、それぞれスクリー管瓶 (計 4 本) に 10.0 mL ずつ分取する (吸着用の溶液)。なお、どの溶液 (A–D) であるかがわかるように瓶にマジックで書いておくとよい。
- 7) 氷冷用のバットに、スクリー管瓶中の溶液の高さ程度の水 (水道水でよい) を入れ、その中に 50–80 mL 程度の氷または保冷剤を入れて氷水をつくる (氷を入れすぎないこと)。なお氷は実験室内の製氷機からビーカーで取る。保冷剤を用いる場合は実験室の冷凍庫にある。
- 8) 4 組のアルミナ粉末各 20.00 mg を正確に秤量する (吸着側の固体)。
- 9) 先の 6) のスクリー管瓶 4 本に、それぞれ 8) で秤量したアルミナ粉末を入れ、全体が均一になるよう軽く振り混ぜる。(4 本とも同様の操作をせよ)
- 10) 振り混ぜた 4 本のスクリー管瓶 (9) で用意) を、7) で準備した氷水に入れ、計時を開始する (入れた時間を記録せよ)。そのあと 1 時間静置する間に氷が溶けてなくならないよう、十分に氷を入れておくこと。また瓶が浮くほど水を入れ過ぎないこと! (氷が解けて、水面が上がることも考慮せよ) 吸着時間は 1 時間(以上)とし、その間は衝撃などを与えないよう静置せよ。決して揺らしたり振ったりしてはならない。 (もしそうなった場合は、振動した時間から再度 1 時間静置せよ。)  
《ここで実験者は 1 時間待ちではない。次の操作へ移ること。》
- 11) 溶液 B–D を、2) と同様に分光光度計で波長 275 nm での吸光度(Abs)を測定し、記録せよ。
- 12) 吸着時間が 1 時間(以上)経過したら、振動を与えないように溶液 A–D の各上澄み液 (氷水に入った状態で蓋を開け、駒込ピペットで上澄みだけをセルに移すこと。アルミナが入ってはいけな) を 2) と同様に波長 275 nm での吸光度(Abs)を測定し、記録せよ。

## 5A-2 測定結果の解析

- 13) 次の二つの表 (表 1・表 2) を作成する。【表の形式は、後で示す「レポート課題」の例を参照】  
表 1 は、調製した各溶液の吸光度をまとめよ。  
表 2 は、アルミナ吸着後の各溶液の吸光度をまとめよ (表 2 は後の課題でさらに項目を加える)。
- 14) 表 1 の結果から、横軸に安息香酸濃度(mol/L)、縦軸に吸光度をプロットしたグラフを作成し、さらにそのプロットを最小二乗法にて求めた直線の近似式 ( $y = ax + b$  の形の一次式) を求めよ。
- 15) 表 2 の各値を、14) で得た最小二乗法近似式に代入し、吸着後の安息香酸濃度をそれぞれ求めよ。  
これが Langmuir の吸着等温式における吸着平衡濃度 ( $C_A$ ) となる。
- 16) 吸着前の安息香酸濃度(mol/L)を  $C_i$ 、吸着平衡濃度を  $C_A$  とすると、
$$(C_i - C_A) [\text{mol/L}] \times 0.0100 [\text{L}] / 0.0200 [\text{g}]$$
により、アルミナ 1g あたりの吸着量(E)が求められる。これを 4 つの場合でそれぞれ算出せよ。  
以上の結果から、表 2 には吸光度のほか、吸着平衡濃度 ( $C_A$ )、吸着量 (E) が求められる。
- 17) 表 2 の結果から、吸着平衡濃度/吸着量 ( $C_A/E$ ) をそれぞれ求め、これも表 2 中に加えよ。

【解 説】

[5A-4]式をさらに加えると、吸着量を  $E$ 、飽和吸着量 ( $\theta=1$  のときの吸着量) を  $E_\infty$  として、次式が成立する。

$$\theta = \frac{K_{ad}C_A}{1+K_{ad}C_A} = \frac{E}{E_\infty} \quad [5A-5]$$

[5A-5]式を変形すると、

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1+K_{ad}C_A}{K_{ad}C_A} = \frac{E_\infty}{E} \quad \therefore \quad \frac{C_A}{E} = \frac{1+K_{ad}C_A}{K_{ad}E_\infty} \quad \text{従って、[5A-6] 式が導ける。}$$

$$\frac{C_A}{E} = \frac{C_A}{E_\infty} + \frac{1}{K_{ad}E_\infty} \quad [5A-6]$$

よって、横軸に  $C_A$ 、縦軸に  $C_A/E$  をプロットすると、傾きが  $(E_\infty)^{-1}$ 、切片が  $(K_{ad}E_\infty)^{-1}$  となる直線の式に近似できる (はずである)。【これはレポート課題】

- 18) 横軸に吸着平衡濃度  $C_A$  (mol/L)、縦軸に吸着量  $E$  (mol/g)をプロットしたグラフ、いわゆる「吸着等温線」の図を作成せよ (近似線は不要)。また、これが Langmuir の式にあてはまるかどうかを評価せよ。

[後片付け]

溶液はすべて、廃液入れに移すこと (水洗のみの場合は流しに捨ててよい)。また水洗後、必ずメタノールで洗浄すること。とくにアルミナ粉末を器具に残さないよう注意せよ。

