

## 0. 物理化学・物性化学実験の準備

ちょっと本格的な物理化学・物性化学実験に入る前に、さまざまな物性値の測定や測定データの処理に慣れてもらう意味で、以下の簡単な予備の実験に取り組んでもらいます。

- I. 電解質溶液の電気伝導度の測定と電気伝導度滴定
- II. CHEMUSB4 分光光度計による反応の追跡
- III. 気体の粘度
- IV. 粉末 X 線パターンの測定と解析

### I. 電解質溶液の電気伝導度の測定と電気伝導度滴定

電解質溶液の電気伝導度  $G$  ( $\text{S cm}^{-1}$  単位で表されることが多い) は、概ね、溶存しているイオン種の濃度と比例関係にあるとみなすことができる (精度の高い測定では電気伝導度の濃度依存性が問題となるが、ここでは無視する)。

$$G = \sum v_i A_i c_i \quad (\text{I-1})$$

ここで  $v_i$  はイオン種  $i$  の電荷の大きさ、 $c_i$  は濃度で、 $A_i$  は当量電気伝導度と呼ばれる。室温水中でのアルカリ金属イオンなどの当量電気伝導度はおよそ数十  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$  の値を持つ (海水の電気伝導度は約  $40 \text{ mS cm}^{-1}$ 。ニクロム線などの抵抗線の電気伝導度は  $1 \text{ MS m}^{-1}$  程度で桁違いに大きく、銅などはさらにこの 100 倍程度大きい)。水素イオン、水酸化物イオンの電気伝導度は例外的に大きく、水素イオンは  $350 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ 、水酸化物イオンは  $200 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$  程度の値を示す。

電解質溶液の電気伝導度の測定は、電極表面における電気化学的な過程が関わる結果、さまざまな因子に配慮して行なう必要がある。たとえば通常のマルチメーター (デジタルテスター) は、直流を流した場合の電流と電圧の関係から、オームの法則に従って電気抵抗を評価・表示するので、そのままでは電解質溶液の電気伝導度を測るのには適切でない。ここではマルチメーターを用いた単純な電気測定を通してその一端に触れる。

#### <試薬>

- (1)  $0.010 \text{ mol/L}$  塩化ナトリウム溶液 (用意してある  $0.10 \text{ mol/L}$  溶液を希釈して調製)
- (2)  $0.10 \text{ mol/L}$  塩酸 (用意してある  $1.0 \text{ mol/L}$  塩酸を希釈して調製)
- (3)  $0.10 \text{ mol/L}$  水酸化ナトリウム溶液 (用意してある  $1.0 \text{ mol/L}$  溶液を希釈して調製)

#### IA. 電極の作成と電解質溶液の電気伝導度

- (1) 用意されているステンレスの針金を  $15 \text{ cm}$  程度の長さに切ったものを 2 本用意し、それぞれを、 $5 \text{ cm}$  程度直線状の部分を残して渦巻き状に巻いて電極を作成する。
- (2) ビーカーに電極をビニルテープ等で固定するか、割りばしの先に電極をビニルテープでくくりつけるかして、電気伝導度測定装置を作る。【先輩たちが作成したものがあれば流用してもよい】
- (3) ビーカーに  $0.010 \text{ mol/L}$  塩化ナトリウム溶液を入れて電極を浸し、マルチメーター U1251A の抵抗測定モードで電極間の抵抗値を測定する。しばらく放置し、抵抗値の変動が小さくなったら、マルチメーターを電圧測定モードに切り替え、電位が発生していることを確認する。



### B3 足慣らし実験

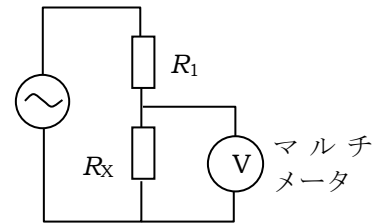
- (4) マルチメーターのプローブをつなぎ替えて極性を変え、再び抵抗測定モードで電極間の抵抗値を測定する。しばらくして抵抗値の変動が小さくなったら、マルチメーターを電流測定モードに切り替えて測定する。

#### <検討課題>

- (1) マルチメーターの抵抗測定モードを用いた電気抵抗測定の知見（上記（3）と（4））はどのように説明できるか考察せよ（マルチメーターU1251Aの抵抗測定モードでは、抵抗のレンジが  $500\ \Omega$  で  $1.02\ \text{mA}$ 、 $5\ \text{k}\Omega$  で  $416\ \mu\text{A}$ 、 $50\ \text{k}\Omega$  では  $41.2\ \mu\text{A}$  の直流電流を通じて電圧を測定し、オームの法則から抵抗を測る仕様となっている）。

#### IB. 交流を用いた電解質溶液の電気伝導度の測定

- (1) 抵抗  $R_1$ （ $20\sim 100\ \text{k}\Omega$ 程度）を介して、IAで作成した溶液に浸した電極を電子天秤AS402F附属の電源アダプター（AC  $100\ \text{V}/\text{AC}$  約  $15\ \text{V}$ ）に接続し、右図のような回路を構成する（ $R_x$ が溶液に浸した電極に相当）。



- (2) 抵抗  $R_1$  にかかる電圧  $V_1$  電極間にかかる電圧  $V_x$  を測り電極間のコンダクタンス  $1/R_x$  を  $V_x/R_x = V_1/R_1$  の関係から求める（マルチメーターの入力抵抗は十分大きい）。
- (3)  $100\ \text{mL}$  のビーカーにイオン交換水  $60\ \text{mL}$ （適宜増減してよい）と  $0.10\ \text{mol/L}$  塩酸  $5\ \text{mL}$  を入れ、電極を浸して回路に電流を流し、抵抗  $R_1$  にかかる電圧  $V_1$ 、電極間にかかる電圧  $V_x$  を測り、電極間のコンダクタンス  $1/R_x$  を（2）と同様にして求める。
- (4)  $0.10\ \text{mol/L}$  水酸化ナトリウム溶液を  $1.0\ \text{mL}$ （ポリエチのスポイトで取る程度で可）ずつ  $10\ \text{mL}$  程度滴下して、コンダクタンスの変化を測定する。

#### <検討課題>

- (1) 電極の面積  $S$ 、電極間の距離  $L$  を見積もり、塩化ナトリウムのモル電気伝導度  $\Lambda$  を評価せよ（濃度を  $c$  として  $1/R = \Lambda c S / L$  の関係が成り立つとする）。
- (2) 横軸に加えた水酸化ナトリウム溶液の量、縦軸にコンダクタンスを取って、中和反応にともなう電気伝導度の変化をプロットせよ。

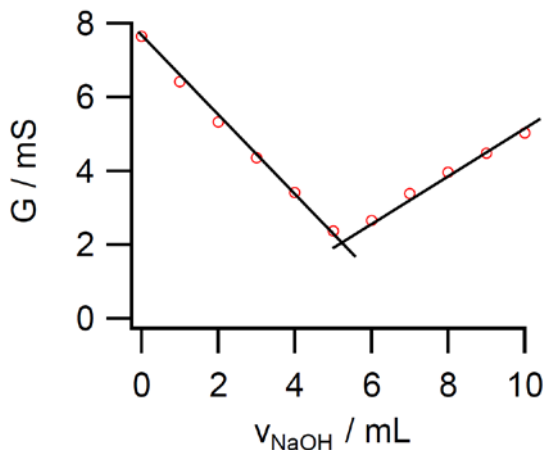
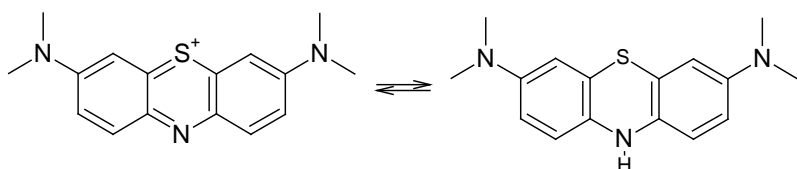


図 I-1. 水酸化ナトリウム溶液滴下に伴う塩酸の電気伝導度変化例。

## II. CHEMUSB4 分光光度計による反応の追跡

吸光度の変化の測定は反応速度を研究する上で有用な手法である。ここではよく知られた、アルカリ性条件下でのメチレンブルーのグルコースによる還元反応を CHEMUSB4 分光光度計を用いて追跡し、吸光度変化の測定に習熟することをめざす。

メチレンブルーは還元されると無色のロイコ体となり、ロイコ体は容易に酸素酸化を受けて青色のメチレンブルーに戻る。



### <試薬>

- (1) 5%グルコース溶液（1つの机で 10 mL 程度調製すればよい。IV でも使用する）
- (2) 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム溶液（用意してある溶液をそのまま使用）
- (3) 0.05%メチレンブルー溶液（用意してある溶液をそのまま使用）

### <操作>

- (1) CHEMUSB4 分光光度計を起動し、資料編 II-10 を参考に 5~10 秒間隔で 3~5 分程度の間スペクトルを保存するようにセットする。
- (2) 5%グルコース溶液 2 mL を光学セルに取り、ここに 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 0.5 mL を加える（天秤を用いて測り取ってもよい）。
- (3) メチレンブルー溶液を 2 滴程度加えてよく混ぜ、ただちに吸収スペクトルの時間変化の測定を開始、スペクトル変化の記録を行う。失敗した場合には、スペクトル保存の設定をやり直し、光学セルを振り混ぜて溶液の色が青に戻ってから、再度測定を行えばよい。
- (4) 典型的な 2~5 種類の波長（たとえば 665 nm、305 nm、295 nm など）の吸光度の時間変化を資料編 II-10 を参考に測定せよ（ストリップチャートを利用する）。

### <検討課題>

- (1) Igor を用いて吸収スペクトルの時間変化を重ね書きして、時間とともにどのような変化が現れるか調べよ。
- (2) 吸収スペクトルの時間変化のデータから、典型的な波長（たとえば 665 nm、305 nm、295 nm など）の吸光度の時間変化を抽出して吸光度の時間変化を図示せよ。またストリップチャートを用いた結果も図示し、測定・解析の上での得失を考察せよ。

## 実験例

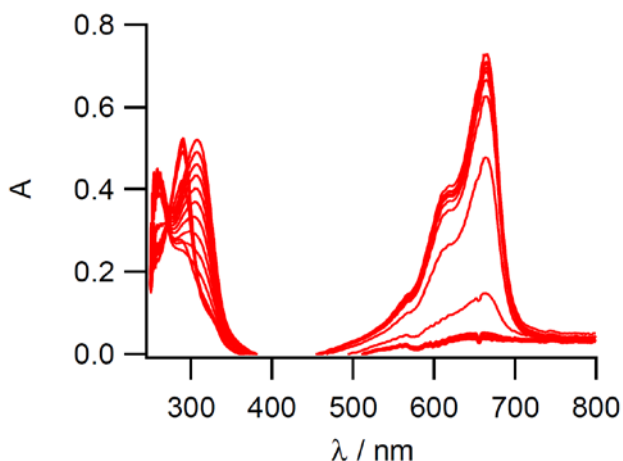


図 II-1. メチレンブルー溶液の 10 秒おきの吸収スペクトル変化。

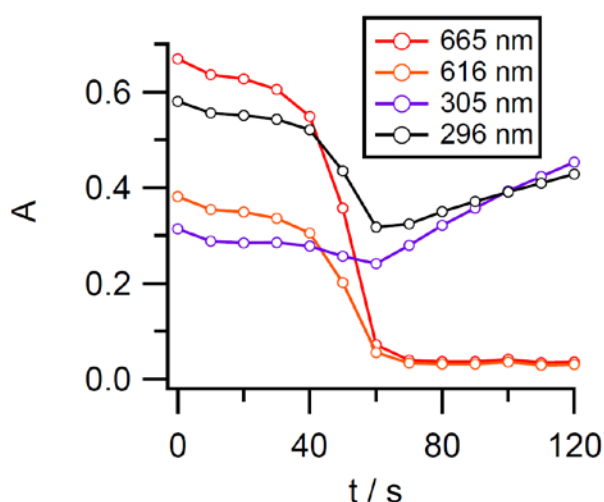


図 II-2. メチレンブルー溶液のいくつかの波長での吸光度の時間変化。

## III. 気体の粘度

気体の粘度に関して気体分子運動論から導かれる重要な性質として次の3点が挙げられる：

- (1) 気体の粘度は圧力によらず一定である。
- (2) 温度が高くなると気体の粘度は大きくなる。
- (3) 分子間相互作用が大きくなると気体の粘度は小さくなる。

こうした特性は日常目にする液体の粘度とは大きく異なり、J. C. Maxwell が理論の予見(1860年)の通り、実験的に気体の粘度が圧力によらず一定で、温度が高いほど大きいことを示した(1866年)ことは初期の気体運動論の大きな成功であった。今回の実験ではこの3つの特性の内、(1)と(3)に注目する。

## &lt;操作&gt;

減圧した容器にガラス管に詰めた綿を通して気体(空気、ブタン)を流入させ、その際の容器の圧力の時間変化がどのような法則に従うかを確認し、気体の種類による粘度のちがいを知る。ブタンを用いるときは着火しないよう十分注意を払うこと。

- (1) 長さ約 12 cm の外径 4 mm のガラス管 (内径 2.4 mm) に脱脂綿を詰める。およそ 8 cm 程度の長さにならって綿が均一に詰まるようにする (以下「流通管」と呼ぶ)。

### B3 足慣らし実験

- (2) 500 mL のナス型フラスコに(1)で作った流通管を取り付ける。
- (3) フラスコをダイヤフラムポンプで吸引し減圧する。
- (4) 10 kPa 程度まで圧力が下がったら、ダイヤフラムポンプとフラスコを結ぶチューブをピンチコックで閉じ、数分待って圧漏れがないことを確認する。
- (5) 圧漏れがないことが確認できたら流通管とフラスコを結ぶチューブを開き、圧力の時間変化を 5~15 秒程度間隔 (変化の程度に応じて調節する) で測定する。
- (6) 内外の圧力差が 2 kPa 程度になるまで測定を続ける。実験は 2 回行って再現性を確認する。解析して得られる(III-3) 式の  $k$  の値が 10%以内で一致しない時は、流通管の綿の詰まり具合などもチェックして実験をやり直す。
- (7) <火気厳禁！> 空気について実験を終えたら、ポリ袋にカセットコンロ用燃料 (ブタン) を詰めて、同様に気体をフラスコに導入する実験を行う。余裕があればガスダスター (主成分ジメチルエーテル) を用いてもよい。
- (8) 【余裕があれば】 流通管を 60 °C 程度に保った湯につけ、空気の粘度の温度依存性を調べてみよ。

#### <結果の解析>

図 1 のように、大気圧  $P_0$  の状態にある気体が、長さ  $L$  にわたって均一に綿を詰められた流通管を介して、圧力  $P$ 、体積  $V$  のフラスコに流入する状況を考える。圧力の勾配は実質的に綿の層にのみ存在し、綿を詰めた部分の端から距離  $x$  における気体の流量  $u(x)$  (単位時間当たり流れる体積) が圧力勾配に比例するものとする：

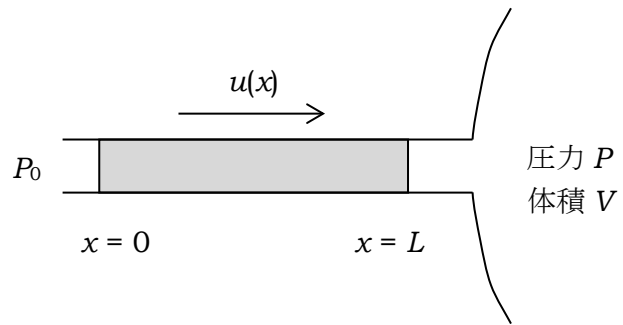


図 III-1. フラスコへの気体の流入の模式図

$$u(x) = -G \frac{dP(x)}{dx} \quad \text{(III-1)}$$

ここで  $G$  は比例定数で、気体の粘度に反比例すると考えることができる。気体の粘度が圧力に依存しないなら、 $G$  は  $x$  によらず一定と見なせるはずである。

今回の実験条件では、気体の流れは定常状態にあるものと考えることができる。定常状態では、粒子数の流れ (流量に数密度  $\rho(x)$  を掛けたもの) は場所によらず一定  $c$  であるとみなせる：

$$c = \rho(x)u(x) = -\rho(x)G \frac{dP(x)}{dx} \quad \text{(III-2)}$$

室温を  $T$  とすれば、状態方程式から  $\rho(x)k_B T = P(x)$  であるので ( $k_B$  はボルツマン定数)、容器の圧力変化は流通管の綿を詰めた部分の長さを  $L$ 、大気圧を  $P_0$  とすると次式で与えられる：

### B3 足慣らし実験

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_B T}{V} c = \frac{G}{2VL} (P_0^2 - P^2) = k(P_0^2 - P^2) \quad (\text{III-3})$$

ここで  $G/2VL$  を  $k$  と置いた。これを積分すると下式が得られる：

$$\ln\left(\frac{P_0 - P}{P_0 + P}\right) = -2P_0 k t + \text{const} \quad (\text{III-4})$$

圧力  $P$  について解くと次式となる ( $a$  は定数)：

$$P = \left( \frac{2}{1 + a \exp(-2P_0 k t)} - 1 \right) P_0 \quad (\text{III-5})$$

#### <検討課題>

- (1) (III-2)式から(III-3)、(III-4)式が得られることを教員にも分かるように示せ。
- (2) 気体の粘度が圧力に比例するとしよう。すると(III-1)式の比例定数  $G$  は圧力に反比例し、(III-4)式は、 $G = G'/P$  とすると

$$\ln(P_0 - P) = -k't + \text{const} \quad (\text{III-6})$$

のようになることを示せ。 $k'$  は定数。

- (3) 空気についての測定値を用いて、 $\ln[(P_0 - P)/(P_0 + P)]$  及び  $\ln(P_0 - P)$  を時間に対してプロットし、どちらの関数に圧力変化がよく当てはまるか調べよ。
- (4) (3)のプロットの直線の勾配から  $k$  (あるいは  $G$ ) の値を求めよ。
- (5) 実験データを(III-5)式に当てはめて解析して  $k$  を求め、(3)のプロットから得た  $k$  の値と比較せよ。また  $k$  (あるいは  $G$ ) が気体の粘度に反比例するものとして、空気とカセットコンロ用燃料の粘度の比を決め、ブタンの文献値 (資料編 V-9 参照) と比較せよ。
- (6) 室温 20 °C の時、流通管の温度だけを 60 °C に上げて実験したとしよう。もし粘度が温度によって変化しないなら、 $k$  の値は何倍になるか？

#### IV. 粉末 X 線回折パターンの測定と解析

X 線回折は物質の結晶構造とその物性を探る上で、もっとも基本的な手法と言えよう。ここでは同じ面心立方の結晶構造を持つ、塩化銀と金属銀の粉末 X 線回折パターンの測定とその解析を通じて、その一端に触れる。

#### <試薬>

- (1) 塩化銀 (A 実験の沈殿滴定の廃液から回収されたもの)
- (2) アンモニア水 (15 mol/L)
- (3) 塩酸 (6 mol/L)
- (4) 5% グルコース溶液 (II で調製したもの)
- (5) 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (用意してあるものをそのまま使用)

### B3 足慣らし実験

#### <操作>

- (1) 原料の粗塩化銀 0.5 g 程度を試験管に取り、水 5 mL とアンモニア水 2 mL を加えて溶解させる過する。
- (2) ろ液に塩酸 2 mL を加え、析出してくる塩化銀を、小型吸引ろ過装置を用いて採取する。
- (3) 原料の粗塩化銀 0.2 g 程度を取り、5%グルコース溶液 5 mL と 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 2 mL 程度を加えてバーナーで穏やかに加熱する。
- (4) アンモニア水を 0.5 mL 加えてしばらく振り混ぜて未反応の塩化銀を溶解させた後、金属銀（銀泥）を小型吸引ろ過装置を用いて採取する。
- (5) 塩化銀、金属銀の粉末 X 線回折パターンを測定する。

#### <検討課題>

- (1) X 線回折に用いた銅の  $K\alpha$  線は、波長 154.06 pm の  $K\alpha_1$  と 154.44 pm の  $K\alpha_2$  に分裂していることが知られている。塩化銀の高角側 ( $2\theta > 50^\circ$ ) の回折線について、このことを確認せよ\*。また金属銀についてはどうか？
- (2) 塩化銀、金属銀ともに面心立方格子を持ち、格子定数が塩化銀は 555 pm、金属銀は 409 pm であることが知られている。得られた回折線を指数付けして消滅則を確認せよ。
- (3) 一般に結晶の粒径  $\sigma$  が小さくなると、回折線の線幅  $w$ （ピークの回折角 ( $2\theta$ ) の幅をラジアン単位で与えたもの。ここではピークの高さの半分の位置におけるピークの幅、半値全幅 FWHM を取るものとする。）が広くなり、次のシェラー-Scherrer の式と呼ばれる関係が成り立つ：

$$\sigma = \frac{K\lambda}{w \cos \theta} \quad (\text{IV-1})$$

ここで  $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  はブラッグ角（回折角の半分）であり、 $K$  はシェラーの定数と呼ばれ、結晶の粒径分布等によって決まる定数である。 $K=1$  として、高角側 ( $2\theta > 70^\circ$ ) の回折線を用い、塩化銀、金属銀、それぞれの結晶のサイズを評価せよ（精密に評価するには、まず装置による線幅の広がりの評価が必要だがここでは無視する）。

---

\* X 線回折で用いる Cu の特性 X 線の波長として、結晶学方面では 154.06 pm (= 1.5406 Å) を採用して計算するのが普通 (<http://it.iucr.org/Cb/ch4o2v0001/>)。通常の測定精度では問題にならないが、 $K\alpha_1$  線と  $K\alpha_2$  線の加重平均 154.18 pm を採用する流儀もある。