HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水溶液中での個別イオンの諸性質
Author(s)	竹中, 信夫; 竹村, 健
Citation	電子科学研究, 2, 68-70
Issue Date	1995-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24311
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P68-70.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

水溶液中での個別イオンの諸性質

有機電子材料研究分野　竹　中　信　夫，竹　村　　健

アルカリ金属イオン(リチウムを除く)とハロゲンイオンの水和の部分モル自由エネルギー及びエンタルピーを計算した。部分モル自由エネルギー及びエンタルピーの水和に対応する部分は，部分モル体積に於ける占有体積および電縮体積に対応して，占有に基ずく部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーG_i, H_iと電縮の関する部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーG_e，H_eに分けられ，前者はスケールド・パーティクル理論を用いて，後者はボルン近似を用いて計算され，塩の部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーの実測値と比較され，部分モルエンタルピーに関しては，良い一致をみた。H_eは，25—30℃で弱い極小を示した。これは，温度上昇による溶質・溶媒両分子の運動の活発化と，水の液体構造の柔軟化のバランスからくるものと考えられる。

はじめに

溶媒中，特に水中で解離して生じたイオンと溶媒との相互作用の全体に亘っての性質を知ることは，溶液化学のみならず電気化学等の基礎として重要である。正と負のイオンの，イオンと溶媒との間相互作用の和としての塩の溶液の性質を，それを構成するイオンのそれに分離する試みは，まず，電界伝導度を輸率の測定により分離することで始まった。次いで塩の部分モル体積を超音波振動ポテンシャル[1]の測定により各イオンの部分モル体積に分離した。他の熱力学量，例えば部分モルエンタルピー，部分モルギブス自由エネルギー等に関する実験的な測定法（分割法）はなく，共通イオンを持つ塩の目的とする熱力学量と分子量あるいはイオン半径とのプロットから推測する方法等が用いられてきた。

熱運動するイオンは，その周囲に〝隙間〟を生じ，そのイオン自体の体積よりも大きな占有体積が必要となる。これが各イオンの占有体積である。演者らは既に個別のイオンの部分モル体積を測定し，これとスケールド・パーティクル理論を用いて得た占有体積との差から電縮体積を求めた。中程度のイオン半径を持つ一価イオン即ち，リチウム以外のアルカリ金属とハロゲン化合物のイオンに関しては，電縮体積が占有イオン半径r_iの逆数に比例することを示した。

そこで演者らは，部分モル体積に対すると同様のモデルを用いて，電縮体積がイオン半径の逆数に比例するようなイオンに対して，イオンの部分モルエンタルピーの直接計算を試みた。

理　論

演者らの用いたモデルを図１に示す。イオンの熱運動により溶媒中にイオン半径r_2よりも大きな半径r_iの空孔を空ける必要があり，そのための自由エネルギーあるいはエンタルピーが，ΔG_i，ΔH_iである。希薄水溶液中でのイオンの水和に相当する部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーには，部分モル体積の場合同様，(1)及び(2)式が適応された。

$$\Delta G_t = \Delta G_c + \Delta G_i - RT\ln(RT/V) \quad (1)$$

$$\Delta H_t = \Delta H_c + \Delta H_i - RT + \alpha_P RT^2 \quad (2)$$

ここでα_Pは熱膨張率，ΔG_i, ΔH_i及びΔV_iは，スケールド・パーティクル理論によれば(3)，(4)及び(5)式で表される。ここでr_1，r_2は，溶媒及び溶質の分子半径である。r_2の値としてポーリング半径[2]を用いた。

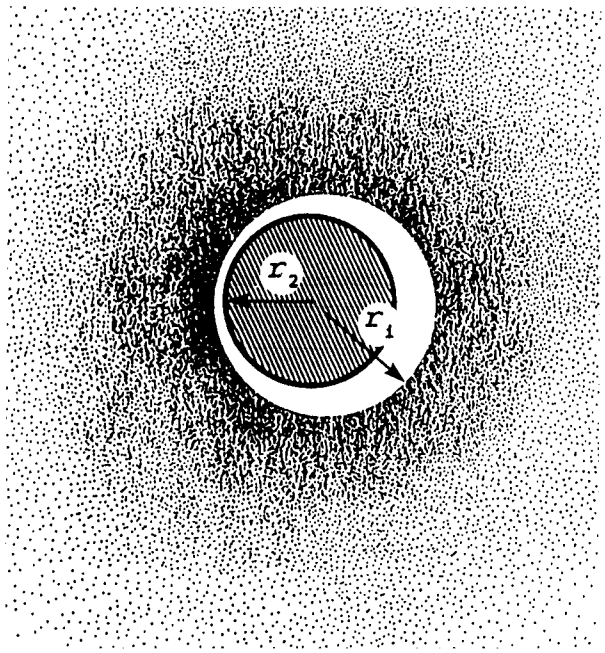

図1　イオンの水和モデル。中心の斜線部分がイオン，周囲の空白の体積が V_1/N。

$$\Delta G_i = (4/3)\pi NPr_2^3 + K_1r_2^2 + K_2r_2 + K_3 \quad (3)$$
$$K_1 = (RT/r_1^2)[3y/(1-y) + 9y^2/2(1-y)^2]$$
$$K_2 = (RT/r_1)[3y/(1-y)]$$
$$K_3 = RT[-\ln(1-y)]$$

$$\Delta H_i = \Delta G_i - T(\partial \Delta G_i/\partial T)_P \quad (4)$$
$$= (4/3)\pi NPr_2^3 + B_1r_2^2 + B_2r_2 + B_3$$
$$B_1 = (RT^2\alpha_P/r_1^2)[3y/(1-y) + 9y^2/(1-y)^3]$$
$$B_2 = (RT^2\alpha_P/r_1)[3y/(1-y)^2]$$
$$B_3 = RT^2\alpha_P[y/(1-y)]$$

$$\Delta V_i = (\partial \Delta G_i/\partial P)_T \quad (5)$$
$$= (4/3)\pi Nr_2^3 + A_1r_2^2 + A_2r_2 + A_3$$
$$A_1 = (RT\beta_T/r_1^2)[3y/(1-y) + 9y^2/(1-y)^3]$$
$$A_2 = (RT\beta_T/r_1)[3y/(1-y)^2]$$
$$A_3 = RT\beta_T[y/(1-y)]$$

y は溶媒の充塡度，β_T は等温圧縮率である。

$$y = (4/3)\pi Nr_1^3/V \quad (6)$$

ΔG_e 及び ΔH_e は電縮の部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーで，イオンの荷電と水分子の双極子モーメントとの相互作用に基づき，ボルン近似(7)及び(8)式が用いられた。

$$\Delta G_e = -(q^2/2r_i)[(1/D_0) - (1/D)] \quad (7)$$

$$\Delta H_e = -(q^2/2r_i)[(1/D_0) - (1/D) - (T/D^2)(\partial D/\partial T)\,\mathrm{P}] \quad (8)$$

ここで q はイオンの荷電，D_0 及び D は真空及び溶媒の誘電率である。

y の値は水の等温圧縮率 β_T の実測値[3]から求め，これにより，(3)，(4)，(5)及び(9)式により ΔG_i，ΔH_i，ΔV_i，r_i の値が決まる。

$$\Delta V_i = (4/3)\pi Nr_i^3 \quad (9)$$

結果及び考察

10から50°Cでのアルカリ金属イオン(リチウムイオンを除く）およびハロゲンイオンについての部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーの計算結果を代表的イオンについて表1と表2に示した。表中の ΔG_i，ΔH_i の値は ΔG_e，ΔH_e と比較して全体に占める割合は小さいが，(7)及び(8)式を見れば明らかなように，占有体積 V_i の導入による ΔG_e，ΔH_e への影響の方が大きい。塩の形に戻しての部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーの計算値と実測値の比較を，表3及び表4に示した。ここで，添字cとoは，それぞれ計算値と実測値を表す。エンタルピーに関しては，その違いが5％以下と，絶対値計算としては非常に良い結果を得た一方，自由エネルギーに関しては，その違いが30％程度あり，あまり良い結果が得られなかった。

H_e の温度依存性を，Na^- Cl^- イオンについて，図2，3に示した。いずれも小さな極小値が見られた。これに対比すべき実験値は見あたらないが，このような傾向は，実在するであろう。これは，温度上昇による溶媒分子の運動の活発化と，同じく温度上昇による水の液体構造の柔軟化の競合によるものと考えられる。

以上の議論は，イオン半径に間接的に含まれることを除けば，イオンの符号を考慮することなく行われた。溶媒の水分子は，水和すべきイオンが正か負かによりその水和方向は逆になる。水分子の形からして，その水和方向により，水分子の自由度には大きな差がある。一方，表2と表3の比較から，この計算ではエントロ

表 1　イオンの部分モル自由エネルギーの計算結果

	ΔG_e/kJmol^{-1}			
T/°C	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	−462.2	−369.1	−293.8	−255.7
25.0	−461.8	−368.8	−293.6	−255.5
35.0	−461.0	−368.2	−293.2	−255.1
45.0	−459.7	−367.4	−292.6	−254.7
	ΔG_i/kJmol^{-1}			
T/°C	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	13.6	19.4	28.3	35.9
25.0	14.1	20.1	29.3	37.2
35.0	14.5	20.6	30.1	38.2
45.0	14.8	21.1	30.7	39.0

表 2　イオンの部分モルエンタルピーの計算結果

	ΔH_e/kJmol^{-1}			
T/°C	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	−469.8	−375.1	−298.6	−259.8
25.0	−470.0	−375.3	−298.8	−260.0
35.0	−469.7	−375.2	−298.7	−260.0
45.0	−469.0	−374.8	−298.5	−259.8
	ΔH_i/kJmol^{-1}			
T/°C	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	1.1	1.7	2.5	3.2
25.0	2.1	3.1	4.6	5.8
35.0	3.0	4.3	6.5	8.3
45.0	3.8	5.6	8.3	10.6

表 3　塩の部分モル自由エネルギーの計算結果と測定値

	NaCl	KCl	KBr	KI
ΔG_e/kJmol^{-1}	−619.2	−520.1	−500.6	−474.1
ΔG_o/kJmol^{-1}	−727.0	−654.0	−640.0	−594.0
δ/%	−17.4	−25.7	−27.9	−25.3

表 4　塩の部分モルエンタルピーの計算結果と測定値

	NaCl	KCl	KBr	KI
ΔH_e/kJmol^{-1}	−767.0	−671.3	−654.0	−631.3
ΔH_o/kJmol^{-1}	−782.7	−698.0	−679.0	−626.0
δ/%	−2.1	−4.0	−3.8	0.8

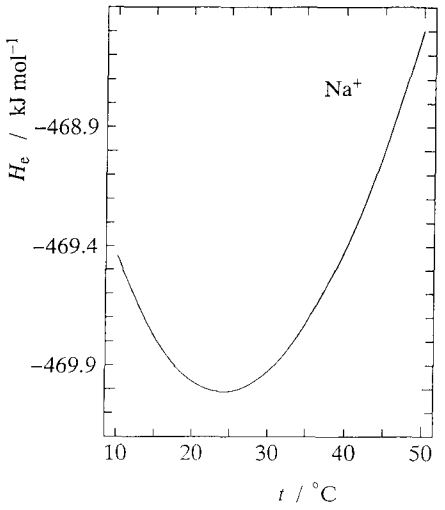

図 2　Na^+ イオンの電縮エンタルピーの温度依存性

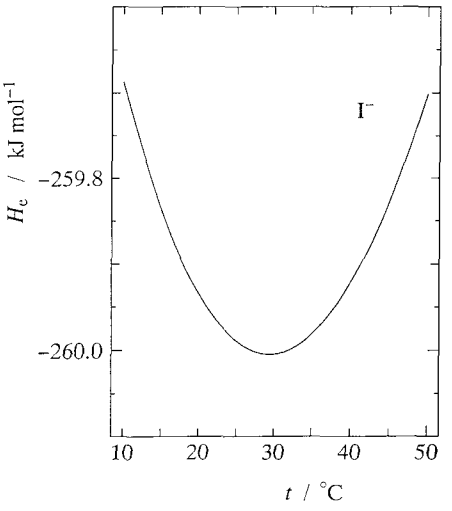

図 3　I^- イオンの電縮エンタルピーの温度依存性

ピー項に比較的大きな違いが生じている。これは，イオンの符号を考慮せずに，即ち，水和の方向による水分子の大きな自由度の差を無視して行われた結果である。しかし，これは，部分モルエンタルピーに関しては，水分子の水和の方向は，さほど重要ではないことを示している。

【参考文献】

[1] N. Takenaka and K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62** 2880 (1989).

[2] L. Pauling, in The Nature of Chemical Bond, (Third Edition) Cornell University Press, Ithaca, 1960 p514.

[3] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 97, (1975).