

# 溶液化学

吉村 幸浩

- はじめに
- 1: 分子間力
- 2: 氷と水
- 3: 非水溶媒
- 4: イオンと溶媒との相互作用—熱力学的—
- 5: イオンと溶媒との相互作用—構造化学的—
- 6: 溶液内反応を支配する因子
- 7: 溶液化学の研究方法
- 8: 溶液理論
- 9: その他

# はじめに

- **溶液化学**

- 物理化学: 熱力学、統計(熱)力学、量子力学
- 無機・分析・錯体化学: 溶液内反応  
(実際におこる化学反応の90%以上は溶液内)
- 生物化学: 細胞内や細胞中で起こる生体反応
- 地球科学: 地球内部の高温・高圧の地下水(臨界状態)
- 宇宙科学: 彗星や宇宙空間の塵の中に氷の存在
- 電気化学: 電極とそれに接する溶液中のイオンとの反応

溶液化学の基礎的知識は、広い化学の領域と緊密に連係している。

# 1-1 原子間、分子間に働く力

## 引力

- 強い相互作用: 共有結合、配位結合、イオン結合、  
金属結合
- 弱い相互作用: 水素結合
- かなり弱い相互作用: ファン・デル・ワールスカ、  
分散力(ロンドン力)

## 1-2 液体や溶液内での重要な相互作用

- 共有結合、配位結合: 物質の状態変化(融解、蒸発、昇華など)に伴ってほとんど影響を受けない程強い相互作用をつかさどる。
  - イオン結合: 荷電粒子のクーロン力による結合  
イオン-双極子、双極子-双極子間の静電的相互作用
  - 水素結合: 正の部分電荷をもつ水素原子と負の部分電荷をもつ酸素原子などの間に働く特徴的な結合様式
  - ファン・デル・ワールスカ: 双極子間の相互作用のエネルギー、双極子と無極性分子に生じた誘起双極子との相互作用のエネルギーは分子間距離の6乗に逆比例する。
  - 分散力: 無極性分子を含む全ての分子間に生じる瞬間的誘起双極子間相互作用
- 分子が互いに接近すると、分子の中の電子雲が分極し(瞬間的に歪み)、分子中の電子の分布が変化する。

## 1-3 分子間の反発エネルギー

- 原子や分子が接近すると、互いに電子雲が重なりあるようになり、強い反発を生じる。→パウリの禁則、電子間の電氣的反発のため
- 反発力を表現する方法
  - a)剛体球ポテンシャル
  - b)レナード・ジョーンズポテンシャル
  - c)木原のポテンシャル

## 1-4 水素結合 (X-H···Y)

- 関数  
(double minimum potential)→氷の水素原子にorder, disorder、残余エントロピーを持つ。静電的相互作用(永久双極子間相互作用、永久双極子-永久四極子間相互作用:引力と反発力の両方に寄与する。)
- 分極効果(永久双極子-誘起双極子、永久四極子-誘起四極子間相互作用:常に引力として寄与する。)
- 交換斥力(電子分布の重なりにもとづく反発力)
- 電荷移動(X原子の占有分子軌道からY原子の空の軌道へ、あるいはY原子の占有軌道からX原子の空の軌道への電子の移動)
- 水素結合エネルギー  
イオン結合、 $\gg$ 水素結合 $\gg$ ファン・デル・ワールス力
- 水分子間の水素結合のポテンシャル

## 1-5 電荷移動相互作用

- 電子(対)供与体(D)から電子対受容体(A)への電荷移動  $D+A \rightarrow D^{++}A^{-}$  通常は、吸収スペクトルの解析から電荷移動相互作用の程度を評価する。
- 電荷移動相互作用  
結合性  $D^{+}-A^{-}$  構造と非結合性  $D \cdots A$  構造との間の共鳴
- 溶質と溶媒の静電的相互作用: イオン-双極子相互作用などから算定したものを溶媒分子のドナー数とアクセプタ数(経験的パラメータ)とする。  
→ 溶媒の性質を考慮する場合にはしばしば極めて有用である。

## 2. 氷と水

- 2.1 水の相図、氷の多形
- 2.2 水の異常性
- 2.3 水の構造モデル
- 2.4 水分子の水素結合 17.5~32.2 kJ/mol
- 2.5 2つの非晶質氷、液-液相転移仮説
- 2.6 その他



## 3. 非水溶媒

- 水溶液では得にくい低温領域での研究が可能
- 化学反応において、溶媒のどんな物性が重要な役割を果たすか探る為に有用

### 3.1. 非水溶媒の種類

- ・構成分子の双極子モーメントや誘電率の大小による
- 極性溶媒: 水、アルコール類、アミド類、アセトニトリル等
- 非極性溶媒: 四塩化炭素、クロロホルム、n-ヘキサン等
- ・溶媒と溶質間の電子対の授受による
- ドナー性溶媒: 電子対を溶質に与えやすい
- アクセプター性溶媒: 電子対を溶質から受け取りやすい

## 3.2 イオンと溶媒の相互作用

### ● 溶媒和イオン

#### ・静電的相互作用: イオン-双極子相互作用

双極子モーメント{永久双極子モーメントと誘起双極子モーメント(分子の分極率と分子近傍の電場の強さ)の和}が大、

溶媒の誘電率(溶媒分子の双極子モーメントと分子の配列)が大

#### ・非静電的相互作用: 水素結合

### ● 静電的相互作用を見積もる

イオン→電荷と半径、溶媒分子→双極子モーメント=永久双極子モーメント+誘起双極子モーメント(分子が電場の中に置かれた場合に生じる電荷の偏りのもとずく双極子モーメント $\propto$ 溶媒の分極率と電場の強さ)

### ● 非静電的相互作用を見積もる

経験的方法による。ドナー数とアクセプタ数が広く用いられている。

### 3.3 どのような溶媒が電解質を溶かしやすいか

- (1) 双極子モーメントが大きい
- (2) 誘電率が大きい
- (3) ドナー数が大きい
- (4) アクセプタ数が大きい
- (5) 単位体積中の分子の数が大きい(密度)

## 3.4 溶媒の物性を変えるには？

- 2種類あるいはそれ以上の液体を混合すれば、それぞれの成分液体とは異なる物性を与える事ができる。

## 4. イオンと溶媒との相互作用(熱力学的考察)

- 4.1 電解質が水に溶けるということ
- 4.2 格子エネルギー＝イオン間の静電的相互作用のポテンシャルエネルギー＋反発のエネルギー＋ファン・デル・ワールスカ＋ゼロ点エネルギー
- 4.3 イオンの水和エネルギーと格子エネルギー
- 4.4 溶解のギブズエネルギーやエンタルピーの直接測定:塩の溶解度積
- 4.5 吸熱反応なのに良く融けるのは？
- 4.6 ハロゲン化銀の溶解度積
- 4.7 溶解度の温度依存性
- 4.8 イオンの溶媒間移行のエネルギーと溶媒の誘電率
- 4.9 結晶はどのように融けていくか？

## 5. イオンと溶媒との相互作用(構造化学的考察)(1)

- 5.1 溶媒和イオンの構造
- 5.2 各溶媒和イオンの水和構造:アルカリ金属イオン
- 5.3 イオンの移動度(Stokesの法則)
- 5.4 Stokes半径と結晶イオン半径
- 5.5 水和水分子の並進相関時間、置換反応速度
- 5.6 各溶媒和イオンの水和構造:ハロゲン化物イオン

## 5. イオンと溶媒との相互作用(構造化学的考察)(2)

5.7 Frank-Wen及びSamoilovの水和モデル  
Stokesの法則の問題点、誘電摩擦

5.8 2価陽イオンの水和構造

(1)2A属金属イオン(2)遷移金属イオン(d軌道の遮蔽効果)

## 5. イオンと溶媒との相互作用(構造化学的考察)(3)

### 5.9 水和イオンの水分子置換反応の機構と反応速度定数

A(会合)機構、D(解離)機構、I(交替)機構

### 5.10 プロトンの水和構造

### 5.11 水酸化物イオンの水和構造



## 7. 溶液化学の研究手法 (定性的な測定方の概略)

- 7.1 ポテンシOMETRY

酸-塩基平衡や各種の錯形成反応の平衡定数

原理: ガラス電極の表面付近のプロトン濃度が変化すると、それに伴われてガラス電極内のガラス膜の膜電位が変わるので、その電位変化をキャッチし、溶液中のプロトン濃度を求めることができる。

## 7.2 可視・吸収スペクトル

- 有色・無色の溶液の吸収スペクトルが反応によって変化する場合には、生成する錯体のある与えられた波長でのモル吸光係数の平均値の変化から、それぞれの錯体の生成量を決定する事ができる。
- いろいろな波長での吸収スペクトルの変化、すなわち錯体の吸収スペクトルの極大吸収波長や形状は、錯体の構造と密接な関係がある。

## 7.3 カロリメトリー

- 滴定カロリメトリー：滴定しながら発生or吸収する熱を測定する。平衡定数と反応のエンタルピーが決定される。
- 利点：実験的に求められた平衡定数 $K_m$ からまず $\Delta G_m = -RT \ln K_m$  ( $K_m$ は錯体 $MX_m$ の逐次生成定数)が得られこれと反応のエンタルピー $\Delta H_m$ から、反応のエントロピー $\Delta S_m = (\Delta H_m - \Delta G_m)/T$ が求まること。3つの熱力学量からその錯体の構造や反応性に対してかなり有用な考察を行うことができる。

## 7.4 電気伝導度測定

- 溶液中のイオンの量が変化したり、イオンの電荷が変化したりすると、溶液の伝導性が変わるので、溶液の導電率を測定すると、それから溶液中のイオン種が他のどんな化学種に変化したかを、理論を用いて定量的に考察することができる。(例えばイオン対の生成量)
- 弱点：濃厚溶液になると理論が破綻する。

## 7.5 赤外・ラマンスペクトル

- 錯体の内部の振動状態や構造の対称性、あるいは分子間相互作用などを知る上で有用な知見を提供する。
- かつては、赤外吸収スペクトルは水の強い吸収のために、水溶液には適用が難しかったが、測定技術の進歩により問題なく測定が行えるようになった。
- 赤外吸収とラマンのデータは互いに相補的なので両方をあわせて測定すると良い。

## 7.6 核磁気共鳴法(NMR)

- 原理: 原子のもつ核スピンの状態が、核のまわりの電子状態によってわずかに変化する事を利用。
- 有機化学では $^1\text{H}$ の核スピンの変化を追跡するプロトンNMRが大部分を占める。
- 水溶液中では、水分子のプロトンは他の水分子のプロトンときわめて早く交換するので、inversion recovery法による水の回転相関時間を見る事が主流である。

## 7.7 溶液X線回折法(XRD)

- 溶液の場合は、結晶とは異なり、等方的で、しかも系内の原子あるいは分子は常に動き回っているので、得られる結果は、系の時間的空間的平均構造である。
- 利点：錯体の配位数が直接求められる事、原子間距離（結合強度と直接結びついている）が決定できること。
- 弱点：試料濃度が高くないと（1モル以上）精度の高い結果が得にくい。→強いX線源をもつシンクロトロン放射光

## 8. 溶液論の理論的基盤とその問題点

### 8.1 溶液の化学に用いられる理論的基盤

- 熱力学: 物質の状態変化に伴うエネルギー変化を論じる。標準状態(純粋な物質のエネルギー状態)からの変化量を議論する。(1)系が一定の体積を保った状態でエネルギー変化をみる。(2)系に及ぼす圧力が一定であり、状態変化によって体積が変わることを許す。
- 統計力学: 系が粒子(分子やイオン)からなりことを認め、その位置の変化に伴うエネルギー変化を(ポテンシャル関数から)考察する。ポテンシャル関数に対する近似として、2体間相互作用の和を用いる。→2体分布関数→動径分布関数→微分や積分により熱力学的諸量が得られる。



## 8.2 統計力学的取り扱い

- 1. Scaled particle theory: 半径 $a$ の球を考え、球と球の間にはいろいろな空孔が存在し、空孔の半径が $r < a/2$ の場合には空孔内には1個の球しか入れないが、 $r = a/2$ の近傍で $r > a/2$ となると球が2個入りうるため生じるある種の不連続性に着目してこれを解析的に解いて液体の構造や性質を考察する。
- 2. Significant structure theory: 液体の中に移動できる空の格子点があり、この格子点はあたかも気体分子が動きまわるときのような自由度をもち、凝縮系の粒子の動きやすさはこの空の格子点の存在にある。
- 3. Perturbation theory: 液体の構造は主として分子間の斥力によって決まり、引力は単に分子が運動するためのポテンシャルを与えているに過ぎないと考え、剛体球モデルに適当な引力を摂動として取り入れる。
- 4. Cell model: 系全体を小さな細胞に分割し、その細胞内では固体に似た格子点を形成し、あるいはある与えられた条件にもとずいて粒子が分布していると考え。(細胞モデル)

## 8.3 計算機シミュレーション法

- Monte Carlo法、Molecular Dynamics法：基本となる細胞セル(unit cell)に対し、同じ細胞をレプリカとして無数にもつ規則的な周期境界条件をもち、cell中で構成粒子を適当な方法により運動させ熱平衡にまで到達させる。
- 非経験的(*ab initio*)分子軌道法：波動方程式を数値解析的に解くことにより、分子構造に加えて分子間の配列に関してもかなり高い信頼度で解析することができるようになった。

## 8.4 分子間相互作用についての理論

- デバイーヒュッケルの理論: 統計熱力学的手法を用いて電解質の熱力学的量を解明する。(イオン-イオン間相互作用)濃度が高くなると理論的取り扱いにおける近似が極端に悪くなる。
- Bjerrum(ビェルム)の理論: イオン対の生成に関する
- Born(ホルン)による静電理論: イオン-イオンあるいはイオン-溶媒相互作用を静電的に考察する。近距離における相互作用には適用することができない。相互作用のエンタルピーやエントロピーについてはまったく理論と実験とが一致しない。
- アインシュタイン-ストークスの理論: イオンの移動という非平衡状態に関する。流体力学のストークスの法則と無電荷の粒子の移動に対して導かれたアインシュタインの法則を組み合わせた。イオンのような小さな粒子に対して、水のような溶媒が連続媒体としてもはや見なせない。

## 8.5 デバイ・ヒュッケル理論の問題点

- (1) 媒体の比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) として、希薄溶液では純溶媒の比誘電率で置き換えられるものとしている。
- (2) イオン間最近接距離あるいはイオン半径に相当するパラメータとして定義される  $a$  より内側に他のイオンが近ずき得ないものとしている。
- (3) 中心イオン以外は点電荷とみなしている。
- (4) 系の中のイオンがボルツマン分布をしていると仮定している。
- (5) パラメータ  $a$  の値が任意性を持つ。すなわち、あらかじめ実測値がいくつか求められていなければこの方法は適用できない。
- 0.1 ml/l 程度までの比較的現実的な溶液に対して良く一致する。

## 8.6 ホルンの静電理論の問題点

- (1)真空と比較して均一な誘電率を持つ媒体を考える。
- (2)半径 $r$ の空孔をつくり、その空孔に電荷 $z$ を充電するのに要する仕事をイオン(半径 $r$ 、電荷 $z$ )の溶媒和エネルギーとした。
- (3)異なる溶媒に対する電解質の溶解度の相違や、酸解離平衡定数に及ぼす溶媒効果の妥当な説明を与えた。
- (4)水によく似た溶媒か、水よりもイオンに対して溶媒和の弱い溶媒で水よりも小さな誘電率をもつ溶媒との混合系で良く一致した。
- (5)電子対授受(比静電的相互作用)がかなり重要な役割を占めるようなイオンと溶媒の組み合わせの際にはホルン式は破綻する。

## 8.7 アインシュタイン・ストークスの理論の問題点

- (1)連続媒体中を半径 $r_s$ の球が運動するという仮定(ストークスの流体力学の理論)。
- (2)対象とする球の半径が大きくなるほど良い近似となるが、溶媒和イオンのように溶媒分子に比べてそれ程大きくない粒子を含む系に適用するには大きな問題がある。