— 論 文 —

(日本化学会誌, 1982, (1), p. 1 ~ 6)

© 1982 The Chemical Society of Japan

水-アセトン混合溶媒中における水のプロトン解離

(1981 年 4 月 21 日 受理)

小村 照寿*・高橋 光信・今永 広人

ガラス電極を用いた電池の起電力法によって、水-アセトン混合溶媒のプロトン解離平衡が研究された。水分子は純水よりも混合溶媒中の方がエネルギー的には安定であるがエントロピー的には逆に不安定である。このエンタルピーとエントロピー項の大きさはかなり近いので、水分子と混合溶媒の相互作用は水のプロトン解離をわずかに不利にするにすぎない。一方、 H_3O^+ と OH^- を水から混合溶媒へ移すときの Gibbs エネルギーはアセトン濃度とともに単調に増加するが、エンタルピーの増加はアセトン濃度が約 40% で最大になる。またエントロピー変化もアセトン濃度が 20~30% で極大を示し、45% 以上では負の値となる。このようなイオンと溶媒の相互作用の変化は、イオンに配向した溶媒和層と巨視的誘電率をもったバルク層からなる不連続な溶媒和モデルに基づいて考察された。アセトン濃度があまり高くない範囲では、 H_3O^+ と OH^- が水から混合溶媒へ移るとき、溶媒和層ではエンタルピーの増加が起こる。これは、水に少量のアセトンを混合することによって水素結合による分子会合が促進され、液体の構造的性がより発達するためであろうと推定される。

1 緒 言

両性溶媒の自己プロトン解離定数は、その溶媒中で測定することのできる酸性および塩基性の限界を示す尺度であり、酸や塩基の分別定量とも関連して非常に重要な量である。その反応から予想されるように、自己プロトン解離定数の値は溶媒の誘電率や溶媒自身の酸塩基の強さなどによって大きく左右される¹⁾。混合溶媒ではこれらの性質を比較的任意に変えることができるので、溶媒の物性とプロトン解離定数との関係について有益な情報を得ることができるものと期待される²⁾³⁾。本実験ではガラス電極を用いた電池の起電力法によって、水-アセトン混合溶媒のプロトン解離平衡を研究した。水を含んだ混合系では溶媒の構造的変化も重要な影響を与えるものと考えられるので、プロトン解離のエンタルピーおよびエントロピー変化も測定し、それらの結果を H^+ と OH^- の溶媒和現象と関連づけて考察した。

2 実 験

実験方法の詳細は既報⁴⁾⁵⁾で述べたものと同様である。本実験ではつぎのような二つの電池の起電力を測定して、溶媒の自己プロトン解離定数を求めた。

Glass electrode | $\text{HCl}(m_1)$ in mixed solvent | $\text{AgCl}-\text{Ag}$ (A)

Glass electrode | $\text{NaOH}(m_2) + \text{NaCl}(m_3)$ in mixed solvent | $\text{AgCl}-\text{Ag}$ (B)

ガラス電極はオリオン製の pH 用ガラス電極 91-01 型であり、 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極は白金線上に電析させた Ag の表面に電解によって AgCl を形成させたものである。また電圧計にはオリオン製イオンメーター 701 A (入力インピーダンス $10^{15}\Omega$, 精度 ± 0.1 mV) を使用した。

起電力の測定操作はつぎのとおりである。電池 (A) の場合には、初めに濃度 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ の HCl 水溶液を測定セルに入れ、酸素を除去して十分に平衡にいたらしめたのち、一定の時間 (30 分~1 時間) ごとに既知量のアセトンを添加して起電力の値を記録した。電池 (B) の場合には、最初に NaOH 濃度 $2.5 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, NaCl 濃度 $4.75 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ の水溶液を測定セルに入れ、同様の操作を行なった。一定温度 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) におけるこのような測定を $15\sim 35^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なって、 25°C におけるプロトン解離の熱力学関数の値を求めた。この温度範囲における水-アセトン混合物の密度、比誘電率の値は、すべて文献値⁶⁾⁷⁾またはそれを内挿、外挿したものである。

3 結 果

アセトンはプロトン供与性をもたないので、水-アセトン混合

- 金沢大学工学部工業化学科, 920 金沢市小立野
- 1) 大滝仁志, 田中元治, 舟橋重信, “溶液反応の化学”, 東京大学出版会 (1977) p. 46, 63.
 - 2) K. K. Kundu, P. K. Chattopadhyay, D. Jana, M. N. Das, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2633 (1970).
 - 3) E. M. Woolley, D. G. Hurkot, L. G. Hepler, *ibid.*, **74**, 3908 (1970).
 - 4) 小村照寿, 今永広人, 電化, **48**, 623 (1980).
 - 5) 高橋光信, 小村照寿, 今永広人, 日化, 投稿中.

- 6) International Critical Tables, Vol. III, McGraw Hill, New York (1928) p. 112; V. S. Griffiths, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1326; 化学工学協会編, “物性定数 5 集”, 丸善 (1967) p. 63.
- 7) R. W. Gallant, *Hydrocarbon Process.*, **47**, 132 (1968); G. Akerlof, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4125 (1932); P. S. Albright, *ibid.*, **59**, 2098 (1937).

Autoprotolysis of Water in Water-Acetone Mixtures

Teruhisa KOMURA*, Koushin TAKAHASHI and Hiroto IMANAGA

*Faculty of Technology, Kanazawa University ; Kodatsuno,
Kanazawa-shi 920 Japan*

The proton dissociation of water-acetone mixtures was investigated by the EMF measurements of a cell, consisted of glass electrode [HCl in mixed solvent] AgCl-Ag and glass electrode [NaOH + NaCl in mixed solvent] AgCl-Ag. The thermodynamic quantities of the proton dissociation were interpreted in terms of the ionic solvation of H_3O^+ and OH^- and the interaction of a water molecule with its entire environment. The contributions of the ionic solvation are unfavorable to the autoprotolysis of water, while the interaction between a water molecule and its environment makes only relatively small contributions owing to the compensation of enthalpy and entropy terms. The ion-solvent interaction was discussed on the basis of a discontinuous model in which the ion is surrounded by a local solvation layer immersed in the bulk solvent. In the transfer of H_3O^+ and OH^- from water to water-acetone mixtures, the changes in enthalpy of the solvation layer were positive in the water-rich region of the water-acetone system. The enthalpy changes can be related to the enhancement of intermolecular association in the mixtures of the corresponding compositions.

溶媒のイオン解離によって生ずる陰イオンは OH^- だけであると考えられる。しかしアセトンのプロトン受容性の方は必ずしも無視することができないと思われるので、混合溶媒中の H^+ は一般的には種々の溶媒分子との結合状態（水分子と結合したものやアセトン分子と結合したもの）で存在するものと考えねばならない。そこで混合溶媒中におけるあらゆる溶媒状態の H^+ と OH^- の活量の積を K_q と定義することにする。

$$K_q = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\pm} m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} \quad (1)$$

ここで、 $\gamma_{\pm}$ は混合溶媒中の無限希薄を基準とした 1-1 型電解質の平均活量係数であり、 m_{H^+} と m_{OH^-} はそれぞれ H^+ と OH^- の化学量論的な重量モル濃度である。電池 (A)、(B) の電池反応の Gibbs エネルギーは測定溶液とガラス電極内部液中の HCl の化学ポテンシャルの差に等しいので、電池の起電力 E はどちらもつぎのように表わされる。

$$E = E^0 - \frac{\mu^*}{F} - k \ln \gamma_{\pm}^2 m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

ここで、 E^0 は測定溶液には依存しないと考えられる定数、 μ^* は測定溶液中の HCl の化学量論的な標準化学ポテンシャル、 F は Faraday 定数、 k はガラス電極のもつ Nernst 勾配である。電池 (A) の HCl の濃度を m_1 とすると、式 (2) はつぎのようになる。

$$E_A = E^0 - \frac{\mu^*}{F} - k \ln \gamma_{\pm}^2 m_1^2 \quad (3)$$

また電池 (B) の NaOH の濃度を m_2 、 NaCl の濃度を m_3 とすると、式 (1) と (2) から次式が得られる。

$$E_B = E^0 - \frac{\mu^*}{F} - k \ln \frac{K_q m_2}{m_3} \quad (4)$$

電池 (A) と (B) で混合溶媒の組成が同一であれば μ^* が等しいから、同じ溶媒組成における式 (3) と (4) の差からつぎの関係が得られる。

$$\ln K_q = \frac{E_A - E_B}{k} + \ln \frac{m_1^2 m_2}{m_3} + 2 \ln \gamma_{\pm} \quad (5)$$

したがって活量係数の値がわかれば、起電力の測定から K_q の値を求めることができる。Debye-Hückel の式は希薄な水溶液中では十分に妥当な活量係数の値を与えることが知られているが、混合溶媒中でも正しい値を与えるかどうかを検討した研究は比較的少ない。そこで著者らは、水-アセトン混合溶媒中における Debye-Hückel の式の妥当性を検討してみた。図 1 に電池の起電力法を用いて測定した 25°C における HCl の活量係数⁸⁾と、式 (6) の Debye-Hückel の式から計算した値との比較を示した。

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{1.8246 \times 10^6 (DT)^{-1/2} (md)^{1/2}}{1 + 502.9 a (DT)^{-1/2} (md)^{1/2}} - \log \left(1 + \frac{2Mm}{1000} \right) \quad (6)$$

ここで、 T は熱力学的温度、 D は溶媒の比誘電率、 d はその密度、 a はイオン最近距離 (nm 単位) であり、本実験では $a = 0.43$ nm を用いた。また M は次式で与えられる混合溶媒のモル質量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) である。

Fig. 1 Activity coefficients of HCl in water-acetone mixtures at 298 K

Solid line: Experimental curves by EMF method
Broken line: Theoretical curves from Debye-Hückel expression (6)

Mass fraction of acetone (%) —
a: 0, b: 30, c: 50, d: 70

$$M = \frac{100 M_1 M_2}{w M_1 + (100 - w) M_2} \quad (7)$$

ここで、 M_1 と M_2 はそれぞれ水とアセトンのモル質量であり、 w はアセトンの質量分率 (%) である。

アセトンの質量分率が 50% 以下では実測値と理論値が非常によく一致しており、Debye-Hückel の式の妥当性を示しているが、70% になるといくらかの差異が認められる。理論式は電解質の完全解離を仮定したものであるから、アセトンの高濃度における差異は、おそらく溶媒の誘電率の低下のために H^+ と Cl^- がイオン会合するためであろうと考えられる。実験精度を考慮すると (アセトン濃度が高いほど測定誤差も大きい)、この問題はあまり重要ではないとみなされるので、本実験では以後活量係数の値をすべて式 (6) から計算することにした。一方、式 (5) の k の値は、溶媒が水のときに K_q の値として純水のイオン積の文献値¹⁾を用いることによって決定される。

以上のようにして得られた水-アセトン混合溶媒中の K_q の値を表 1 に示した。いずれの温度においても、 K_q の値はアセトン濃度の増加とともに小さくなり、溶媒の自己プロトン解離が困難になることがわかる。また $\ln K_q$ の温度依存性から求めた、混合溶媒の自己プロトン解離における標準熱力学関数 ΔX_q^0 (熱力学関数の一般記号として X を用いることにする) の値を表 2 に示した。 ΔH_q^0 はすべての組成範囲で正であり、アセトン濃度の増加とともに大きくなるのがわかる。一方、 ΔS_q^0 もすべて負であるので、 ΔG_q^0 の値はすべての組成で正となり、アセトン濃度が大きくなるとともに単調に増加することがわかる。

アセトンは非プロトン性 (aprotic) 溶媒として分類されており¹⁾、その塩基性はかなり弱いものと考えられるが、この点について検討してみよう。これについては、気相での H^+ と分子 B との反応に関する質量分析法による研究の結果⁹⁾が利用できる。

8) Y. K. Lau, P. P. S. Saluja, P. K. Barle, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7429 (1980).

Table 1 pK_a values^{a)} of water-acetone mixtures at different temperatures

$w_{ao}(\%)$	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
0	14.346 ^{b)}	14.166 ^{b)}	13.996 ^{b)}	13.833 ^{b)}	13.680 ^{b)}
10	14.65±0.00	14.46±0.00	14.29±0.00	14.12±0.01	13.97±0.01
20	14.97±0.00	14.78±0.01	14.60±0.00	14.42±0.01	14.26±0.01
30	15.31±0.01	15.12±0.01	14.93±0.01	14.75±0.01	14.58±0.01
40	15.70±0.01	15.49±0.01	15.30±0.01	15.10±0.01	14.94±0.01
50	16.13±0.01	15.89±0.01	15.72±0.01	15.52±0.01	15.36±0.01
60	16.65±0.02	16.41±0.01	16.24±0.01	16.01±0.02	15.87±0.02
70	17.32±0.05	17.05±0.02	16.91±0.02	16.62±0.04	16.51±0.03

a) Molality scale. b) Ref. 1).

Table 2 Thermodynamic quantities^{a)} of acid ionization of water-acetone mixtures at 298 K

$w_{ao}(\%)$	$\Delta G_a^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_a^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_a^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
0	79.91 ^{b)}	55.8 ^{b)}	-80.8
10	81.58	58.3	-78.2
20	83.35	60.7	-76.1
30	85.24	62.7	-75.7
40	87.35	65.3	-73.9
50	89.75	66.0	-79.7
60	92.71	67.0	-86.2
70	96.54	68.3	-94.6

a) Estimated error $\pm 0.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in ΔG , $\pm 2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in ΔH , $\pm 6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ in ΔS . b) Ref. 1).

Table 3 Thermodynamic quantities of autoprotolysis of water in the mixed solvents at 298 K

$w_{ao}(\%)$	$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
0	79.91 ^{a)}	55.8 ^{a)}	-80.8 ^{a)}
10	81.57	58.2	-78.3
20	83.11	60.4	-76.1
30	84.76	62.0	-76.4
40	86.76	64.2	-75.7
50	88.99	64.0	-83.7
60	91.90	64.2	-93.0
70	95.49	64.5	-103.9

a) Ref. 1).

それによると $n=1$ における反応の発熱量 (B のプロトン親和力) は, 水分子に対して $718\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, アセトンに対して $831\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であって⁹⁾, この点ではアセトンの方が水よりも塩基性が強いといえる。しかしながら, 水では水素結合のために $n>2$ においてもイオンと水分子間に強い相互作用が働き, より大きな n の値をもったクラスターが生成される。その結果, たとえば $n=4$ における式(8)の全反応熱は水に対して $1005\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, アセトンに対して $957\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となり⁹⁾, 逆に水の方が大きくなる。一方, 液体アセトンの塩基性に関するより直接的な情報としては, アセトン中で測定されたつぎの反応の濃度商も利用できる⁹⁾。

$$Q_a = \frac{[\text{HB}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]} = 8.5 \times 10^{-2} \quad (10)$$

ここで, B はアセトン分子であり, [] は各化学種の容量モル濃度を表わす。測定はアセトンを溶媒とした十分に希薄な溶液で行なわれているので, Q_a の値は溶質の基準状態を無限希薄にとった熱力学的平衡定数に等しいとみなされる。 H_2O の標準状態についての問題があるが, 大ざっぱに上の平衡定数の値から, 本実験での最大のアセトン濃度 (70%) における HB^+ と H_3O^+ の濃度比 (モル比に等しい) を見積ると, $[\text{HB}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.06$ となる。すなわち全 H^+ の約 5~6% ほどが HB^+ になっていると推定される。したがって本実験の溶媒組成範囲では HB^+ の濃度が十分小さいとみなされるので, 以下では HB^+ の存在を無視することにした。

アセトンの塩基性を考慮する必要がない組成範囲では, 混合溶

媒のプロトン解離反応は水の自己イオン化反応と同等になり, つぎのように表わされる。

ここでカッコ内の s は混合溶媒中を表わす。この反応の平衡定数 K は次式で与えられる。

$$K = \frac{K_a}{a_w} \quad (12)$$

ここで, a_w は純水を基準にした混合溶媒中における水の活量である。水の活量の値は水-アセトン系の蒸気圧のデータ¹⁰⁾から求められるので, これを用いて計算した反応 (11) の標準 Gibbs エネルギー ΔG° の値を表 3 に示した。また式(12)の関係から, 相当したエンタルピー変化はつぎのように表わされる。

$$\Delta H^\circ = \Delta H_a^\circ - 2RT^2 \frac{\partial \ln f}{\partial T} \quad (13)$$

ここで, R は気体定数, f は純水を基準にした水の活量係数である。式(13)の第 2 項の値は, 水の部分モル混合熱がわかれば求められる¹¹⁾。ここでは水-アセトン系の積分混合熱のデータ¹²⁾から算出した水の部分モル混合熱 (表 4) を用いて, ΔH° の値を求めた。その結果を表 3 に示した。相当したエントロピー変化は, ΔG° と ΔH° の値から求められる (表 3)。

4 考 察

気相における水分子のプロトン解離反応(14)のエンタルピー変

10) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 II”, 丸善 (1975) p. 738, 911.

11) I. Prigogine, R. Defay 著, 妹尾 学訳, “化学熱力学”, みすず書房 (1966) p. 393.

12) A. T. Kister, D. C. Waldman, *J. Phys. Chem.*, 62, 245 (1958).

9) N. A. Izmailov, V. N. Izmailova, *Zh. Fiz. Khim.*, 29, 1050 (1955).

Fig. 2 The Born-Haber cycle for autoprotolysis of water in a mixed solvent

化を各化学種の標準生成熱の値¹³⁾から算出すると、 $1637 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

一方、水中では水のプロトン解離熱は $55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であって¹⁾、気相における値にくらべていじりく小さい。25°C での水の蒸発熱は $44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるから¹⁰⁾、これは解離によって生成した H^+ と OH^- の水和熱がきわめて大きいことに起因するものと考えられる。このようにイオン化をともなう反応においては、媒質中でのイオンの安定性が非常に重要な要素になるので、イオンの溶媒和と関連づけて考察するために、混合溶媒中における水のプロトン解離の過程を図2のような素過程に分けることにする。

図2の Born-Haber サイクルから、各過程の熱力学関数（素過程に対して標準状態を表わす記号を省略した）の間にはつぎの関係がある。

$$\Delta X^* = 2 \Delta X_{\text{e}} + \Delta X_{\text{d}} + \Delta X_{\text{p}} + \Delta X_{\text{s}} \quad (15)$$

ここで、添字 e は蒸発、d は気相でのイオン解離、p は気相でのプロトン付加、s は溶媒和の過程を表わす。 ΔX_{d} と ΔX_{p} は溶媒に依存しないから、純水のとときと混合溶媒のとときにおける式(15)の差をとると次式が得られる。

$$\delta \Delta X^* = 2 \delta \Delta X_{\text{e}} + \delta \Delta X_{\text{s}} \quad (16)$$

$\delta \Delta X_{\text{e}}$ は、水分子 1 mol が純水から混合溶媒中へ移る時の熱力学関数の変化量に負号をつけたものに等しい。この水分子の移転にともなう熱力学関数の変化は、水-アセトン系における水の部分モル混合関数 $\Delta X_{\text{m}} (\text{H}_2\text{O})$ に相当するから、後者の値がわかれば式(16)の第1項の寄与を見積ることができる。水-アセトン系における蒸気圧のデータ¹⁰⁾および積分混合熱のデータ¹²⁾から図式切片法により求めた水の部分モル混合関数の値を表4に示した。

表にみられるように $\Delta H_{\text{m}} (\text{H}_2\text{O})$ はすべて負の値であって、水分子は純水よりも混合溶媒中の方がエネルギー的に安定となるから、式(16)の第1項はアセトン濃度が大きくなるとともに、水のプロトン解離を不利にするように寄与することがわかる。一方、 $\Delta S_{\text{m}} (\text{H}_2\text{O})$ もすべて負の値であるので、エントロピーの点では逆のことがいえる。両者の寄与の程度はかなり近いので、Gibbs エネルギーにおいては水分子の移転の寄与は水のプロトン解離をわずかに不利とするにすぎない。測定された $\delta \Delta X^*$ の値

Table 4 Partial molar quantities of mixing of water in water-acetone mixtures at 298 K

$w_{\text{ac}} (\%)$	$\frac{\Delta G_{\text{m}} (\text{H}_2\text{O})^{\text{a)}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{\text{m}} (\text{H}_2\text{O})^{\text{b)}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S_{\text{m}} (\text{H}_2\text{O})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
0	0	0	0
10	0	-0.03	0
20	-0.114	-0.12	0
30	-0.233	-0.35	-0.4
40	-0.292	-0.57	-0.9
50	-0.362	-0.99	-2.1
60	-0.410	-1.41	-3.3
70	-0.513	-1.91	-4.7

a) Evaluated from vapor pressures¹⁰⁾.

b) Evaluated from integral heats of mixing¹²⁾ by the method of intercepts.

Table 5 Thermodynamic quantities of transfer of H_3O^+ and OH^- from water to water-acetone mixtures at 298 K

$w_{\text{ac}} (\%)$	$\delta \Delta G_{\text{a}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta \Delta H_{\text{a}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta \Delta S_{\text{a}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0	0	0	0
10	1.66	2.3	2.3
20	2.97	4.4	4.7
30	4.38	5.5	3.6
40	6.27	7.2	3.3
50	8.36	6.2	-7.1
60	11.17	5.6	-18.8
70	14.55	4.9	-32.4

と上で求めた $\delta \Delta X_{\text{e}}$ を用いて、式(16)の関係から $\delta \Delta X_{\text{s}}$ の値を見積ることができる。その値を表5に示した。溶媒和関数の差 $\delta \Delta X_{\text{s}}$ は H_3O^+ と OH^- を純水から混合溶媒中へ移すときの熱力学関数の変化量に等しい。

表5にみられるようにイオンの移転の Gibbs エネルギーは、アセトンの濃度とともに単調に増加していくが、そのエンタルピーはアセトン濃度が 50% 以上になると次第に減少し始める。またイオンの移転のエントロピーはアセトン濃度が 20~30% で極大を示し、45% 以上では負の値になる。

このような溶媒の組成によるイオンの溶媒和関数の変化を考察するために、イオンの溶媒和の過程をさらに、(a) 溶媒中にイオンの大きさに等しい空孔を生成する過程（または無電荷の剛体球を導入する過程）と、(b) イオンを真空中から溶媒中の空孔へ移す過程（または剛体球を充電する過程）にわけることとする。

$$\Delta X_{\text{s}} = X_0 + X_1 \quad (17)$$

ここで、 X_0 は空孔の生成の熱力学関数であり、 X_1 はイオンとその周囲の溶媒との相互作用による熱力学関数である。空孔の生成における熱力学関数の値は、溶質と溶媒分子の剛体球直径 a の値がわかれば、scaled particle theory¹⁴⁾ によって計算することができる。希ガスの溶解度のデータから求めた溶媒分子の a の値は、水に対して 0.276 nm、アセトンに対して 0.479 nm である¹⁴⁾。表6はこれらの a の値を用いて、 H_3O^+ または OH^- の大きさ（いずれも水分子の大きさに等しいと仮定している）に相当した空孔生成の熱力学関数の値を算出したものである。水中では空孔

13) D. A. Johnson 著、玉虫伶太、橋谷卓成訳、「無機化学」、培風館 (1970) p.235.

14) R. A. Pierotti, *Chem. Rev.*, 76, 717 (1976).

Table 6 Thermodynamic quantities for cavity formation associated with H_3O^+ or OH^- in water-acetone mixtures at 298 K^{a)}

$w_{ac}(\%)$	$G_o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_o/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
0	13.50	2.06	-38.4
10	13.40	2.33	-37.1
20	13.27	2.65	-35.6
30	13.13	3.02	-33.9
40	12.96	3.46	-31.9
50	12.76	3.99	-29.4
60	12.51	4.65	-26.4
70	12.19	5.48	-22.5
100	10.37	10.21	-0.5

a) Hard-sphere diameter; 0.276nm for H_2O , H_3O^+ and OH^- , 0.479nm for acetone.

を生成するさいにエントロピーが大きく減少すること, したがってこの過程が水の構造的変化によって支配されていることがわかる。アセトンの濃度が増加すると空孔の生成の過程は次第に溶媒のエントルピー変化によって支配されるようになるが, Gibbs エネルギーにおいては空孔の生成はアセトン濃度の増加とともにわずかつ有利になることがわかる。

一方, 溶媒を均一な連続媒質とみなすならば, X_1 は真空中と巨視的誘電率をもった溶媒中における静電場の熱力学関数の差として Born の式から求められるが, イオンのすぐ近くでは大きな電場のために誘電飽和が起こっているため, そこでの誘電率は巨視的な値よりもかなり小さいものと考えなければならない¹⁵⁾。それゆえイオンの周りの溶媒を, イオンに配向しているとみなされる溶媒層と, 巨視的誘電率をもつバルク層との二つに分割することにする。このように分割すると, 水と混合溶媒における X_1 の差はつぎのように表わされる。

$$\delta X_1 = \delta X_{so} + \delta X_b \quad (18)$$

ここで, X_{so} はイオンの導入にともなう溶媒層での熱力学関数の変化であり, X_b はバルク層における変化である。この場合, 分割の仕方かなりの任意性をともなうが, ここでは水中での誘電飽和に関する研究¹⁶⁾を参考にして, イオンの周りの誘電率が巨視的な値に等しくなる距離, すなわち溶媒層の外側の半径を溶媒の組成にかかわらず 0.41nm と仮定することにした。このように仮定するとバルク層に対して静電的な Born の式⁴⁾を適用することによって, δX_b すなわちイオンが水から混合溶媒へ移る時のバルク層における熱力学関数の変化を算出することができる。 H_3O^+ と OH^- の対に対する計算の結果を表7に示した。

アセトンの割合が増えるにつれて溶媒の比誘電率が低下すること, および比誘電率の温度微分係数が負であるために⁷⁾, δH_b と δS_b はいずれも負の値となり, アセトンの濃度の増加とともにより負になることがわかる。この場合エントロピーの寄与の方が大きいので, δG_b の値はしだいに正になる。このようにバルク層の静電的な寄与という点では, 溶媒の比誘電率の低下は水のプロトン解離にとって不利になる。

式(17)と(18)の関係から, イオンが水から混合溶媒へ移る時の溶媒層における熱力学関数の変化 δX_{so} を見積ることができる。 H_3O^+ と OH^- の対に対する値を表7に示した。アセトン

Table 7 Enthalpy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and entropy ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) changes of bulk solvent and solvation layer with transfer of H_3O^+ and OH^- from water to water-acetone mixtures at 298 K^{a)}

$w_{ac}(\%)$	δH_b	δS_b	δH_{so}	δS_{so}
0	0	0	0	0
10	0	-1	1.8	1
20	-0.2	-3	3.4	2
30	-0.5	-6	4.4	1
40	-0.8	-9	5.3	-1
50	-1.3	-13	3.7	-12
60	-1.8	-18	2.2	-25
70	-2.6	-26	0.6	-40

a) On the basis of assumption that the radii of solvated H_3O^+ and OH^- both are 0.41nm.

濃度が 0~70% の範囲では, H_3O^+ と OH^- の移転において, 溶媒層ではエントルピーの増加があることがわかる。しかしその値はアセトン濃度が 30~40% で最大であって, 70% 以上になるとついに負の値をとるであろうと推測される。またエントロピー変化はアセトン濃度 10~30% でわずかに正であるが, アセトンがこれよりも増えるとその値は急激に負になることがわかる。

δX_{so} の値は溶媒分子がイオンへ配向することにより熱力学関数の変化量の差 (水と混合溶媒における) に相当するものであるから, 上のような δX_{so} の挙動は, 混合溶媒のもつ構造的性質あるいは溶媒分子間の相互作用における変化に密接に関連しているものと想像される。水-アセトン混合系における分子間相互作用については, この系の混合の過剰関数 (蒸気圧および積分混合熱のデータ¹⁰⁾¹²⁾から算出することができる¹¹⁾ から有用な知見が得られる。そのいちじるしい特徴は⁵⁾, モル過剰エントロピーが会合性溶液に特徴的な大きな負の値をとり, 全組成範囲にわたって Raoult の法則から正のずれを示すことである。またアセトンの濃度が小さい領域におけるモル過剰エントルピーの負の値 (発熱) は, 水とアセトンの間に同種分子間を上回る強い相互作用が働くことを示している。おそらくアセトン濃度があまり大きくない混合物では, 純水の時よりも水素結合による会合が促進されて構造性がより発達しているものと考えられる¹⁶⁾。

それゆえ, 水素結合によって強く会合している溶媒分子をイオンに配向させるには大きなエネルギーを必要とするから, 溶媒層における分子の再配列にともなうエントルピー変化の差 δH_{so} は, アセトン濃度の小さい溶媒組成で正の値をとるものと推測される。一方, 純アセトンは水にくらべて構造的な秩序性が小さい上, その永久双極子モーメントと分極率が水よりもずっと大きくて¹⁷⁾, イオンと双極子間の静電的な相互作用も強いと考えられるので, アセトンの質量分率が 100% に近くなるとついに δH_{so} が負の値をとるようになるものと想像される¹⁸⁾。このような水-アセトン混合系の構造的な特徴は, 表7のように δS_{so} の変化においても同様に認められる⁴⁾。

16) F. Franks, D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1(1966).

17) "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Cleveland (1979) E-63; Ref. 10), p. 1261.

18) 小村照寿, 今永広人, 金沢大学工学部紀要, 14, 53(1981).

15) E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 572(1964).