

熱力学量の高次微分法を利用した水溶液構造の解析

日大生産工 ○三木 久美子

1 緒言

Hofmeister系列は、120年ほど前に既に序列が明らかとなり、生体内反応において重要な情報を与えるものとして利用されているが、その序列を解明するための熱力学的観点からの報告はそれほど多くない。

これまで密度測定データおよび粘度測定データを用いて微視的な観点から種々の物質と水との相互作用を検討してきた。この成果として、種々のアルキルカルボン酸塩水溶液を対象とし、溶解熱および希釈熱を測定し、ミセル形成過程における熱的变化 (= ミセル化熱) を算出した。

また一方で、最近注目を浴びている新奇物質であるイオン液体を含む系やアルコールを含む系、Hofmeister系列の構成陰イオンを含む系など種々の系を対象として、溶液の熱量測定データを一次微分、二次微分さらに三次微分と微分次数を高めて解析することで、溶液内の各成分の寄与を検討してきた¹⁾²⁾³⁾。

これらの知見をもとに、プロトンを含めた陽イオン周辺に存在する水分子がいかに関与するかを熱力学的な観点から検証し、イオン

周辺に存在する水分子が、いかにHofmeister系列序列に関与するかを、熱力学的な観点から検討する。最終的には、「Hofmeister系列において水分子がどのように振る舞いその序列を決定しているのか」を解明していきたい。

2 実験方法

試料溶液は、Hofmeister 系列の陰イオンを含む系ならびにプロトンを含む系である。対イオンとしてNa⁺を含む塩ならびにHClの水溶液を種々の初濃度で調製し、ここに微量の1-プロパノール (1P) を滴下していく。実験装置は自作の熱量計である。100cm³のセル中に試料溶液を入れ、0.25cm³ずつ程度の1P滴下ごとに、サーミスターで読み取った抵抗値から滴定に伴う熱量変化を求める。このセルは空気層で包み、断熱状態としている。

3 実験結果および解析

HCl水溶液測定により得られた1Pの濃度変化に対する1Pの過剰部分モルエンタルピー (H^E_{1P}) 変化を、図1に示した。

ギブスの自由エネルギー G (これを0次微

Effects of Ions on the Molecular Organization of H₂O

- Differential Approach in Solution Thermodynamics -

Kumiko MIKI

分量とする)は平衡系の行方を決めるが、これを温度で微分することによりエンタルピー (H) 項とエントロピー (S) 項に分けられ、 G の要因が H 的か S 的かがわかる。これをさらに温度で微分するとモル熱容量が求められるが、これは系内のエントロピーゆらぎに関係する。こうして微分の次数を上げていくことにより、より詳しい解析が可能となる。

この議論を基に、試料溶液についての熱量データを解析した。

混合溶液において過剰量とは、その溶液における理想溶液からのずれを表し、この中に溶質-溶質間ならびに溶質-溶媒間の相互作用が全て含まれる。また、部分モル量とは、系に対してある成分を微量変化させたときの、その成分1molあたりの状態量の変化量である。この過剰部分モル量についても高次微分法を適用し、 H^E_{1P} をさらに1Pの物質質量で微分した H^E_{1P-1P} を求め、図2に示した。

H^E_{1P-1P} は、1P-HCl-H₂O三成分溶液内で1Pを微量増加させたときに1P同士の相互作用の状況がどう変化するかを表した値となる。HClの濃度増加とともに H^E_{1P-1P} が減少し、また最大値を示す1Pの濃度が減少している。このことから、溶液内でHClが1Pと競合的に水に働きかけていることが示唆できる。

この H^E_{1P-1P} の値が、三成分を構成する塩(またはHCl)によって変化する様子を見ることで、塩-水間相互作用の性質を議論できる。

この研究は、千葉大学融合科学研究科西川研究室の装置をお借りして行った。ここに感謝の意を表する。

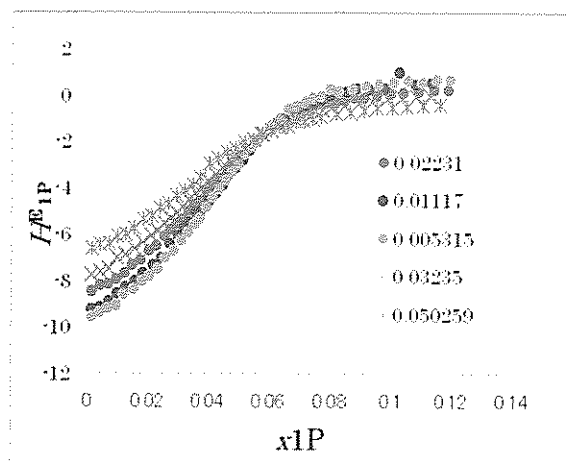


図1 過剰部分モルエンタルピーの測定結果

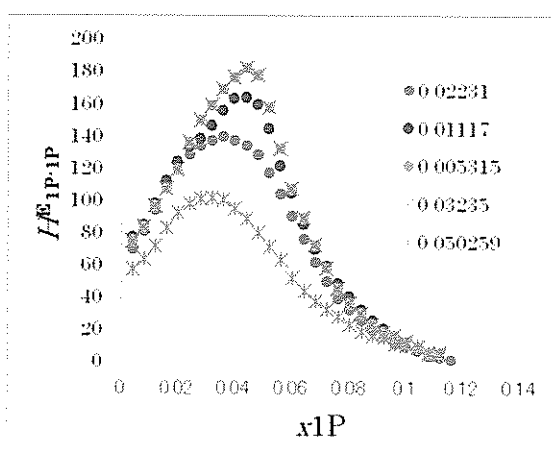


図2 過剰部分モルエンタルピーの解析

「参考文献」

- 1) Hydrophobicity/Hydrophilicity of 1-Butyl-2,3-dimethyl and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ions: Toward Characterization of Room Temperature Ionic Liquids (H.Kato, K.Miki, T.Mukai, K.Nishikawa and Y.Koga), The Journal of Physical Chemistry B, Vol.113, on Web, (2009)
- 2) Interactions of Na-Salts and 1-Propanol in 1-Propanol-Na-Salt-H₂O Systems: Toward an Understanding the Hofmeister Series(IV)(K.Miki, P.Westh and Y.Koga), The Journal of Physical Chemistry B, Vol.112, No.15, pp4680~4686 (2008)
- 3) Effects of Proton on the Molecular Organization of H₂O -Differential Approach to Solution Thermodynamics-(K.Miki, K.Nishikawa and Y.Koga)21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010 (2010)