

イオンの絶対水和エンタルピー (第1回)

崎山 稔・長野 八久

(平成2年5月20日受理)

Absolute Hydration Enthalpies of Ions

Minoru Sakiyama and Yatsuhisa Nagano

A critical review on absolute hydration enthalpies of ions derived by various methods is presented. Definitions on absolute and conventional hydration enthalpies are presented. Values based on the TATB extrathermodynamic hypothesis, those from electrochemical methods, those from gas phase thermodynamic measurements on ion-water molecule association, those from computer simulations, and those based on a physical model for hydrated ion clusters, are discussed. Thermochemical studies on tetra-alkylammonium halides carried out by the authors are briefly summarized in relation to the present topic.

0. はじめに

水溶液の化学において、イオンの絶対水和エンタルピーは非常に重要な物理量である。しかし、その測定は容易でないため、今日においても溶液の化学の要求から見て十分に確定された物理量とは言い難い。このテーマについては、ほぼ10年おきにまとまったレビューがなされているが、最近になって気相イオンクラスターの研究や計算機実験からの新しいアプローチもみられるので、我々なりに現状を整理してみることにした(2回で完結)。

第1章では、我々が水和イオンの研究を始めるきっかけとなったテトラアルキルアンモニウム塩の燃焼熱測定から、イオンの格子エンタルピー、水和エンタルピーを求める新しい試みについて簡単に紹介する。第2章では、しばしば混乱がみられる水和エンタルピーの絶対値と規約値の定義についてまとめる。第3章以下ではイオンの絶対水和エンタルピーを求める試みの

大阪大学理学部マイクロ熱研究センター

豊中市待兼山町1-1 〒560

Minoru Sakiyama and Yatsuhisa Nagano

Microcalorimetry Research Center, Faculty of Science,

Osaka University, Toyonaka, Osaka, 560 Japan

代表的なものを選んで解説し、それぞれの問題点について検討を加える。

1. テトラアルキルアンモニウム化合物の熱化学

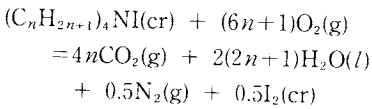
最近、われわれはメチルから *n*-ブチルに至る一連のアルキル基を持つヨウ化テトラアルキルアンモニウム結晶の燃焼熱測定を行い、298.15 Kにおける結晶状態の標準生成エンタルピーを決定し、水溶液中でのカチオン、同じカチオンを持つ塩化物、臭素化物結晶の標準生成エンタルピーを誘導した。更に気相でのカオチンの標準生成エンタルピーを実験値(文献値)に基づいて推定し、ハロゲン化合物結晶と水和イオンの標準生成エンタルピーを用いて、結晶の格子エネルギー、カチオンの水和エンタルピーを求めた。また、これを理論的に解明する研究を進めつつあり、現在進行中のテトラフロビル化合物以外は既に一部、論文として発表¹⁾ないしは投稿中²⁾である。

これらの物質は本質的にはイオン結晶であるため水によく溶ける一方、4個のアルキル基でNH₄⁺イオンの水素が置換されているため、水溶液中では大きい疎水性相互作用をも示し、最も化学構造の簡単な両親媒性物質のひとつとして広く研究対象となって来た。ところが、基本的な熱力学量の298.15 Kにおける標準生成エンタルピーについては、結晶状態についてすら、

これまで実験値がなかった。

今回決めたかった熱力学量のひとつは、水溶液中のイオンの標準生成エンタルヒーであった。これを決めるのにヨウ化物の燃焼熱測定を行ったのは次の理由による。

①水溶液中のイオン標準生成エンタルヒーは、いずれのハロゲンアニオンについても既に精密に決定されているが、燃焼反応の化学的側面が最も簡単なのはヨウ化物である³⁾。燃焼熱測定には緑の浅いイオン結晶であるが、アルキル基の数が多いので酸素中で完全燃焼すると期待された。事実、助燃剤の助けを必要としたものの、ほぼ次の理想燃焼反応どおりに反応が進行した。



(1-1)

②水溶液中のイオンの標準生成エンタルヒーを誘導するのに必要な結晶の溶解エンタルヒーおよび溶液の希釈エンタルヒーの文献値が存在した⁴⁾。

こうしてヨウ化物結晶の標準生成エンタルヒーから出発し、過程：結晶→溶液(有限濃度)→溶液(無限希釈状態)、のエンタルヒー変化を順次加えて、最終的に水溶液中の溶質のそれを求めた。無限希釈状態ではイオン間の相互作用はゼロであるから、この量はヨウ素イオンとテトラアルキルアンモニウムイオンの寄与の和である。溶液中の溶質全体の値からヨウ素イオンの文献値を差し引くことによって、テトラアルキルアンモニウムイオンの標準生成エンタルヒーが求まることになる。他のハロゲン化物の結晶状態の標準生成エンタルヒーは、水溶液中のテトラアルキルアンモニウムイオンの標準生成エンタルヒーと当該ハロゲンイオンのそれ(文献値)から出発し、結晶の溶解エンタルヒーと溶液の希釈エンタルヒーの文献値を用いて、ヨウ化物の場合と逆の過程をたどって誘導した。このように一つのイオンの水溶液中での標準生成エンタルヒーが決まれば、同じイオンを含有する電解質結晶の標準生成エンタルヒーが導ける式に次々と求まることになる。

気体状態のカチオンの標準生成エンタルヒーは、テトラメチルおよびテトラエチルアンモニウム(TMA⁺およびTEA⁺)の場合は、気相反応： $NR_nH_{3-n} + H^+ = NR_nH_{4-n}^+$ 、の ΔH であるメチル(またはエチル)アミンのプロトン親和力(proton affinity)の実験値に

基づく $NR_nH_{4-n}^+$ [$n=0\sim 3$]の気体の標準生成エンタルヒー(文献値)⁵⁾を $n=4$ まで補外して得た推定値を用いた。標準生成エンタルヒーはメチルの場合も、エチルの場合も、 n の増加と共にだだらかに変化し、補外によって $n=4$ の値を決めるのに困難はない。ただ、 n の増加と共に、特に $n=4$ で、アルキル基間の反発相互作用が著しく大きくなることも考えられるが、 $n=4$ まで実測値がある中心原子がCの中性分子、アルカンの場合には、そのような傾向を示してはいないので、テトラアルキルアンモニウムの場合も問題はないと推定される。TMA及びTEA化合物について得られた熱

Table 1 Standard Enthalpies of Formation of Tetramethyl- and Tetraethylammonium Halides and the Cations

Species	$\Delta_f H^\circ / (kJ/mol)$	Species	$\Delta_f H^\circ / (kJ/mol)$
TMAI(cr)	- (203.9±2.7)	TEAI(cr)	- (300.2±3.2)
TMABr(cr)	- (251.0±2.8)	TEABr(cr)	- (342.7±3.3)
TMACl(cr)	- (276.4±2.8)	TEACl(cr)	- (369.4±3.4)
TMA ⁺ (aq)	- (105.2±2.8)	TEA ⁺ (aq)	- (215.1±3.3)
TMA ⁺ (g)	546	TEA ⁺ (g)	424

力学量を表1にまとめる。

298.15 Kでの反応： $NR_n^+(g) + X^-(g) = NR_nX(cr)$ 、の ΔH として定義した格子エンタルヒー $\Delta_{lat} H^\circ$ と0Kでの格子エネルギー U_0 の差は数kJ/mol程度と小さいので、 $\Delta_{lat} H^\circ$ と U_0 を等置する。 U_0 はイオン間の静電的相互作用とそれ以外の相互作用、たとえば反発やアルキル基間の分散力などの寄与の和であるが、前者を $\Delta_{lat} H^\circ$ と比較すると、表2に示すように後者の寄与の合計が約50 kJ/molであることが分かる。反発や分散

Table 2 Experimental Lattice Enthalpies ($\Delta_{lat} H^\circ$), Calculated Electrostatic Energies (U_c), and Calculated Lattice Energies ($\Delta_{lat} U^\circ$), of Tetramethyl- and Tetraethylammonium Halide Crystals

Species	$\Delta_{lat} H^\circ$	U_c	$\Delta_{lat} U^\circ / (kJ/mol)$	
	kJ/mol	kJ/mol	(Ladd-Lee)	(Boyd)
TMACl	- 589	- 538	- 502	- 548
TMABr	- 578	- 526	- 494	- 540
TMAI	- 553	- 506	- 477	- 515
TEACl	- 560
TEABr	- 548
TEAI	- 527	- 478	- 448	- 456

力相互作用などを考慮した格子エネルギーの計算値と $\Delta_{lat}H^\circ$ との比較では、絶対値で Boyd の値⁶⁾は約 30 kJ/mol, Ladd の値⁷⁾は 70~90 kJ/mol も小さく、いずれも静電的以外の相互作用の寄与を正確に評価できていないことを示す。

このように TMA⁺イオンを含む化合物の格子エネルギーについて既存の推定法の不完全さが暴露されたのは初めてである(これは多原子イオンを含む結晶一般について言えると思われる)。それは実験データの側にも原因があった。気体での多原子イオンの標準生成エンタルピーはこれまで殆ど実測値がなく、従って格子エネルギーにも実験値がなかった。TMA, TEA 化合物の場合は結晶の生成エンタルピーすらなかったが、これは例外的である。従って多原子イオンを含む結晶についての検証がほとんど不可能であったという事情がある。今回、TMA, TEA 化合物の格子エンタルピーが実験的に求めたので、これを定量的に説明し得る修正された推定法の提出が期待される。

Ladd の値は Ladd-Lee の式⁸⁾による値であるが、この式は後述の TATB 仮説による方法でも用いられるので、その式を書いておく。

$$\Delta_{lat}H^\circ = -A(Ne^2/4\pi\epsilon_0)L^{-1} [1 - (\rho/L)] - CL^{-6} [1 - (6\rho/L)], \quad (1-2)$$

ここで、 $A(L)$ は Madelung 定数、 L は標準イオン間距離、 N は Avogadro 定数、 e はプロトンの電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 C を含む項は誘起双極子-双極子相互作用を表す。誘起双極子-四極子項は前者の10分の1程度であり、格子振動の零点エネルギーは誘起双極子-四極子項と同程度の大きさで符号が反対であるため、いずれも無視する。反発項のパラメーター ρ としては近似的に $\rho/L=0.1$ とおくことが多い。 C の値は 1-1 電解質の分極率 α との間の経験式: $C = -0.038 + 9.06 (\alpha/\text{nm}^3)$ から算出する。

2. イオンの水和エンタルピー: 絶対値と規約値

実は、前節で求めた水溶液中のテトラアルキルアンモニウムイオンの標準生成エンタルピーは絶対値ではない。というのは、それらを求めるときに用いた H⁺ イオンのそれが、水溶液中のプロトン H⁺ の標準生成エンタルピーがゼロである、という規約に基づく規約値だったからである。周知のように、水溶液中でカチオンまたはアニオンが一方だけ存在することはあり得ない。従って、前節で述べたように、たとえ生成エンタルピーが既知の結晶の水への溶解エンタルピーと無限

希釈エンタルピーが実験的に得られても、求まるのはカチオンとアニオンの標準生成エンタルピーの和であって、それを各イオンの絶対値に一義的に分ける方法がない。そこで導入されたのが上記のプロトンに関する規約であって、NBS Tables⁹⁾所載の水溶液中のイオンの標準生成エンタルピーの値はすべてこの規約に基づく規約値である。

標準生成エンタルピーの規約値と絶対値の関係は次のようにして導かれる。電解質 H₂X の無限希釈状態での各イオンの規約値 (conv で示す) の和と絶対値 (abs で示す) の和は等しい。

$$\begin{aligned} z\Delta_f H^\circ(H^+, \text{aq, conv}) + \Delta_f H^\circ(X^z, \text{aq, conv}) \\ = z\Delta_f H^\circ(H^+, \text{aq, abs}) + \Delta_f H^\circ(X^z, \text{aq, abs}). \end{aligned} \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} \text{規約によって, } \Delta_f H^\circ(H^+, \text{aq, conv}) = 0 \text{ であるから,} \\ \Delta_f H^\circ(X^z, \text{aq, conv}) \\ = \Delta_f H^\circ(X^z, \text{aq, abs}) + z\Delta_f H^\circ(H^+, \text{aq, abs}). \end{aligned} \quad (2-2)$$

電解質 MX_z (ここでは X の電荷は -1 とする) について同様な取り扱いをすれば、カチオンについて次の関係が求められる。

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(M^{z+}, \text{aq, conv}) \\ = \Delta_f H^\circ(M^{z+}, \text{aq, abs}) - z\Delta_f H^\circ(H^+, \text{aq, abs}). \end{aligned} \quad (2-3)$$

標準生成エンタルピーは熱力学データの整理の目的では有意義な量であるが、物理的意義の点でより重要なのはイオンの標準水相エンタルピー $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ である。これは標準状態にある気体状態のイオンを水溶液中の標準状態 (無限希釈状態) のイオンに変える過程:

$M^{z+}(\text{g}) \rightarrow M^{z+}(\text{aq}); X^z(\text{g}) \rightarrow X^z(\text{aq})$, のエンタルピー変化である。即ち、他のイオンとの相互作用が一切存在しない孤立したイオンの状態から、他のイオンとの相互作用は存在しないが、周囲の水分子と相互作用する溶液中のイオンの状態への変化に対するエンタルピー変化である。水和エンタルピーの絶対値 (絶対水相エンタルピー) は、次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(M^{z+}, \text{abs}) = \Delta_f H^\circ(M^{z+}, \text{aq, abs}) \\ - \Delta_f H^\circ(M^{z+}, \text{g}), \\ \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(X^z, \text{abs}) = \Delta_f H^\circ(X^z, \text{aq, abs}) \\ - \Delta_f H^\circ(X^z, \text{g}). \end{aligned} \quad (2-4)$$

一方、水和エンタルピーの規約値は、通常、次の反応の ΔH° として定義される:

$$\begin{aligned} M^{z+}(\text{g}) + zH^+(\text{aq}) = M^{z+}(\text{aq}) + zH^+(\text{g}); \\ X^z(\text{g}) + zH^+(\text{g}) = X^z(\text{aq}) + zH^+(\text{aq}). \end{aligned} \quad (2-5)$$

すなわち, $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq, conv})=0$ であるから, 水和エンタルピーの規約値は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{M}^{z+}, \text{conv}) &= \\ &\Delta_f H^\circ(\text{M}^{z+}, \text{aq, conv}) - \Delta_f H^\circ(\text{M}^{z+}, \text{g}) \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}); \\ \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{X}^{z-}, \text{conv}) &= \\ &\Delta_f H^\circ(\text{X}^{z-}, \text{aq, conv}) - \Delta_f H^\circ(\text{X}^{z-}, \text{g}) \\ &- z\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}). \end{aligned} \quad (2-6)$$

すなわち, $\text{M}^{z+} = \text{H}^+$ とおけば明らかなように, プロトンの水和エンタルピーの規約値はゼロである:

$$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+, \text{conv}) = 0,$$

式(2-6)に, 式(2-2), 式(2-3), 式(2-4)を代入して整理すれば, イオンの水和エンタルピーの絶対値と規約値の関係が次のように求められる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{M}^{z+}, \text{conv}) &= \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{M}^{z+}, \text{abs}) \\ &- z\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+, \text{abs}); \\ \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{X}^{z-}, \text{conv}) &= \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{X}^{z-}, \text{abs}) \\ &+ z\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+, \text{abs}). \end{aligned} \quad (2-7)$$

式(2-4)から明らかなように, 絶対水和エンタルピーの決定は水溶液中のイオン種の標準生成エンタルピーの絶対値の決定と同等である。従って, 一つのイオンについて, いずれか一方の絶対値を決定することによって, すべてのイオンの標準生成エンタルピーと絶対水和エンタルピーが決まる。そのためには, 気体のイオン種の標準生成エンタルピーが既に実験的に求められており, 水和エンタルピーの規約値が存在することが前提となるが, このような条件を満たしているのは今の所, 単原子カチオンと一部の単原子アニオンにほぼ限られている。

ここで注意すべきことがひとつある。それは 298.15 K の気体イオンの標準生成エンタルピーには, 電子気体の運動エネルギーの取り扱いの違いによって, 2種類の数値があるという事実である。一つは熱電子規約 (Thermal electron convention; TC) の数値で, すべての温度で電子気体の標準生成エンタルピーをゼロにおくので, 電子気体の熱エネルギーの正負の寄与をイオン気体が担うことになり, 電子気体を Boltzmann 統計に従う古典粒子と見なして, その熱運動エネルギーを計算する。NBS Tables⁹⁾をはじめとする熱力学データ集の数値はこれである。もうひとつはイオン規約 (Ion convention; IC), またの名は静止電子規約 (Stationary electron convention) に基づく数値で,

0 K でのみ電子気体の標準生成エンタルピーがゼロであるとする (その結果, 気体イオンの標準生成エンタルピーは電子の熱エネルギーから自由になる)。質量分析学者が作成したデータ集の数値がこれである⁵⁾。いずれの規約による値も, 基礎になるデータは光電子スペクトルやイオンの出現ポテンシャルの測定から得られる分子のイオン化ポテンシャル, 電子親和力, あるいはイオン-分子反応の平衡定数の温度依存性の測定から得られる反応エンタルピーであるが, イオン化ポテンシャルと電子親和力は 0 K でのイオン化反応の反応エンタルピーに相当し, これを 298.15 K の値に換算する際に差異が生ずるのである。二つの数値の関係は次のとおりである。

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{M}^{z+}, \text{g, IC}) &= \Delta_f H^\circ(\text{M}^{z+}, \text{g, TC}) - 2.5zRT; \\ \Delta_f H^\circ(\text{X}^{z-}, \text{g, IC}) &= \Delta_f H^\circ(\text{X}^{z-}, \text{g, TC}) + 2.5zRT. \end{aligned} \quad (2-8)$$

$T=298.15$ K では, $2.5RT=6.179$ kJ/mol であるから, イオン気体の2種類の規約による値の差は大きい。この影響は水和エンタルピーの絶対値にも規約値にも現れる。この総説での水和エンタルピーはすべて熱電子規約値である。

絶対水和エンタルピーの決定については色々な手法による多くの試みがあり, key value としてのプロトンの絶対水和エンタルピーの数値は, まだ確定するには至らないが, ある程度の範囲内に絞られて来ている。このような試みについて重点的に解説することが以下の部分の内容である。なお, このテーマについては Rosseinsky の総説¹⁰⁾, Conway の総説¹¹⁾がある。また, 気体中および水溶液中のイオンの標準生成エンタルピーは NBS Tables に記載され, 気体イオンの熱力学データは文献 5, 12 に集められている。

3. TATB 仮説による推定

TATB 仮説は溶液中のイオンの Tetraphenylarsonium (C_6H_5)₄As⁺ [TA⁺] と Tetraphenylborate (C_6H_5)₄B⁻ [TB⁻] の熱力学的性質が同一であるという非熱力学的 (extrathermodynamic) 仮定で, 水和エンタルピーの場合は, $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+] = \Delta_{\text{hyd}} H^\circ[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-]$ を意味する。この仮定は, これら2種類のイオンの電荷の大きさが同じで, 分子対称性が良く, 分子が大きく, しかもほぼ同じ大きさを持つことに基づいて立てられたもので, 水和エンタルピーの場合と類似の理由が単独イオン種の寄与への分離が不可能な, 異なる溶媒の溶液間の電解質溶質の移動 (transfer) の ΔH や ΔG

などを単独イオンの寄与に分離するのに使われる。tetraphenylphosphonium イオン(C₆H₅)₄P⁺ [TP⁺]にも適用する。この仮説は電荷の符号の違いによる性質の差がないかどうかの点で問題は残るが、ほぼ妥当なものと考えられている。

最近、Marcus¹³⁾は水和エンタルピーに TATB 仮説を適用して、 $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}, \text{abs}) = -(1103 \pm 7) \text{ kJ/mol}$ と結論した。以下は Marcus とは逆方向の過程で格子エンタルピーを定義し、Marcus の論理を整理したものである。

電解質 MX を構成するカチオン M⁺ とアニオン X⁻ の標準水和エンタルピーの和を $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}]$ で表す。

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}] = \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+, \text{abs}) + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{X}^-, \text{abs}) \quad (3-1)$$

以後は M₀ で TA または TP, X₀ で TB を表し、M と X でそれ以外のイオン (対イオン) を表すことにし、電解質 M₀X, MX₀, MX についても上と同様な式を書くことと明らかに、これらの電解質の標準水和エンタルピーの間には次の恒等式が成り立つ。

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}_0] = \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}] + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}_0] - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}] \quad (3-2)$$

TATB 仮説により

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}_0^+, \text{abs}) &= \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{X}_0^-, \text{abs}) \\ &= (1/2)\Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}_0], \end{aligned} \quad (3-3)$$

であるから、結局、式 (3-2) と (3-3) を用いて $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}_0^+, \text{abs}) = \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{X}_0^-, \text{abs})$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}_0^+, \text{abs}) &= \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{X}_0^-, \text{abs}) \\ &= (1/2)(\Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}] + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}_0] - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}]). \end{aligned} \quad (3-4)$$

化合物 M₀X と MX₀ の水和エンタルピーは、イオン M₀ と X₀ の気体と水溶液中の標準生成エンタルピーの文献値がないので、第 2 章に述べた Ladd-Lee の式に基づく格子エンタルピーの計算値と結晶の溶解エンタルピーから計算する。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}] &= \Delta_{\text{lat}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}] + \Delta_{\text{s01}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}]; \\ \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}_0] &= \Delta_{\text{lat}}H^\circ[\text{MX}_0] + \Delta_{\text{s01}}H^\circ[\text{MX}_0]. \end{aligned} \quad (3-5)$$

対イオンのみから成る電解質 MX の多くは水溶液中のイオンの標準生成エンタルピーの規約値と気体と標準生成のエンタルピーの実験値があるので、

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}] &= \Delta_f H^\circ(\text{M}^+, \text{aq}) - \Delta_f H^\circ(\text{M}^+, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{aq}) \\ &\quad - \Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{g}), \end{aligned} \quad (3-6)$$

$$- \Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{g}), \quad (3-6)$$

によって、水和エンタルピーを算出する。

計算の対象に選ばれたのは、格子エンタルピーの計算に必要な結晶構造の文献データと溶解エンタルピーの文献値が存在する、M⁺ = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, N(CH₃)₄⁺; X₀⁻ = TB の化合物と M₀⁺ = TA⁺, TP⁺; X⁻ = I⁻, ClO₃⁻ の化合物と対イオン化合物 MX である。これらの化合物の水和エンタルピーを式 (3-2) の右辺に代入すると、TA, TB, または TP の絶対水和エンタルピーとして、M₀X と MX₀ の組み合わせの総数 6 × 4 = 24 個の数値を得る。それらは -78 kJ/mol から -26 kJ/mol の範囲に分布し、平均値とその標準偏差は $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}_0^+, \text{abs}) = \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}_0^-, \text{abs}) = -(48 \pm 3) \text{ kJ/mol}$ である。式 (3-1) を M₀X, MX₀ について書き、整理すれば

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}^+, \text{abs}) &= \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{MX}_0] \\ &\quad - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{X}_0^-, \text{abs}); \\ \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{X}^-, \text{abs}) &= \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[\text{M}_0\text{X}] \\ &\quad - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}_0^+, \text{abs}), \end{aligned} \quad (3-7)$$

となるが、Marcus は右辺第 2 項に上の平均値を代入して M⁺ と X⁻ の水和エンタルピーを求め、これを式 (2-6) と式 (2-7) の変形によって得られる次の 2 式に代入してプロトンの水和エンタルピーを求めた。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+, \text{abs}) &= -[\Delta_f H^\circ(\text{M}^+, \text{aq}, \text{conv}) - \Delta_f H^\circ(\text{M}^+, \text{g})] \\ &\quad + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}^+, \text{abs}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) \\ &= [\Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{aq}, \text{conv}) - \Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{g})] \\ &\quad - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{X}^-, \text{abs}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) \end{aligned} \quad (3-8)$$

なお右辺第 3 項には文献値 $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}, \text{TC}) = 1536.2 \text{ kJ/mol}$ を代入する。こうして MX₀ と M₀X の数だけ H⁺ の絶対水和エンタルピーが求まる。得られた 10 個の値の範囲は -1079 kJ/mol から -1158 kJ/mol で、平均値とその標準偏差は -(1109 ± 7) kJ/mol である。

結果の信頼性について Marcus が提出している論点のうち、Ladd-Lee の式への評価が楽観的すぎる。第 1 章で述べたように、Ladd-Lee の式による格子エンタルピーの計算値は、化合物 N(CH₃)₄X [X = Cl, Br, I] および N(C₂H₅)₄I にたいして、実測に基づく値より 70 ~ 80 kJ/mol 小さい (less negative な) 値しか与えなかった。更に、たとえ系統誤差が含まれていても本来一定でなければならない $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{M}_0^-, \text{abs})$

$=\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(X_0^-, \text{abs})$ の数値が、特に対イオンのカチオンの種類によって最大 50 kJ/mol も変動した。これは計算式に深刻な欠陥が含まれており、中心原子への置換基が脂肪族と芳香族の違いはあるが、TA, TP, TB 化合物の格子エンタルピー計算値においても、大きい系統誤差を含む可能性が十分あり、基本的な熱力学数値の決定手段としては不適格であることを意味する。実は Ladd-Lee の式の妥当性はハロゲン化アルカリ以外では実証されていないのである。

なお、 M^+ と X^- の水和エンタルピーを求めるのに式 (3-7) のかわりに次式を用いれば、 MX_0 と M_0X の格子エネルギー計算値の系統誤差の少なくとも一部分は相殺される。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(M^+, \text{abs}) &= (1/2) (\Delta_{\text{hyd}}H^\circ[MX_0] \\ &\quad - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[M_0X] + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[MX]); \\ \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(X^-, \text{abs}) &= (1/2) (\Delta_{\text{hyd}}H^\circ[M_0X] \\ &\quad - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[MX_0] + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ[MX]). \end{aligned} \quad (3-9)$$

このようにして求めた M^+ と X^- の水和エンタルピーを式 (3-8) に代入して求めた24個の $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(H^+, \text{abs})$ の値は -1088 kJ/mol から -1141 kJ/mol の範囲にある。この中は格子エンタルピー計算値の相殺されない系統誤差である。平均値とその標準偏差は $-(1109 \pm 3)$ kJ/mol で、uncertainty は約半分だが、平均値は上の値と変わらない。

また、こうして導いた平均値はこの章の冒頭で述べた Marcus 自身の値と 6 kJ/mol だけ食い違っている。今回の計算に用いたデータは論文記載のもので、計算法も実質的に同一である。食い違いの原因は、論文の表3の第4列と第5列の数値の差の絶対値の平均値が実際は 427 kJ/mol なのに 433 kJ/mol と誤っている点にあるように思われる。

4. 電気化学的方法

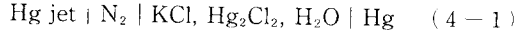
この方法の原理は、電池の可逆起電力 E から電池反応の標準 Gibbs エネルギー変化を式: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ で求め、可逆起電力の温度変化から標準エントロピー変化を式: $\Delta S^\circ = -(1/nF) dE^\circ/dT$ で求め、それぞれからプロトン水和の $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ 、 $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$ を導き、水和エンタルピーは関係式: $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ = \Delta_{\text{hyd}}G^\circ + T\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$ を用いて算出することである。ここで、 n は電池反応で移動する電荷の数、 F は Faraday 定数。

4.1 水和 Gibbs エネルギーの決定

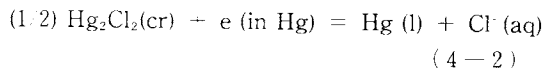
ここで用いる電池の一方の電極系(半電池)は電解

質水溶液に金属電極が浸る通常のものであるが、他方(基準電極系)は電極が気体層を介して先の水溶液に接する配置のものである。これにより第一の電極系の外部電位差を求めることができる。

Randles¹⁴⁾は滴下電極法により Volta 電池:



の外部電位差の測定を行った。Fig. 1 に示すようにガラス管の内壁に沿って KCl 水溶液を連続して流し、内径 0.07 mm 程度のオリフィスから中心線に沿って水銀を jet 状に流下させる。両者の間の空間に乾燥窒素を流して、水銀表面への水蒸気の吸着を防止する。水銀流は 5 mm ほど出たところで小粒に別れる。KCl 水溶液に甘汞電極を浸し、流下する水銀の溜めと甘汞電極の水銀の間の電位差を電位差計で測定する。電池と電位差計の平衡は、帯電した水銀が小粒になって運ぶ微小な電流の有無で検出する。こうして測定される起電力は甘汞電極が浸る水溶液に対してその水銀が示す外部電位差に等しい。対応する電極反応は、次のとおりである。



濃度 $m(\text{Cl}^-)$ の Cl^- イオンを含む溶液の内部を基準とする甘汞電極の水銀の内部ポテンシャルの相対値 $\Delta\phi[\text{Hg}, m(\text{Cl}^-)]$ は次式で与えられる。

$$\Delta\phi[\text{Hg}, m(\text{Cl}^-)] = \Delta\phi^\circ[\text{Hg}, a(\text{Cl}^-)=1]$$

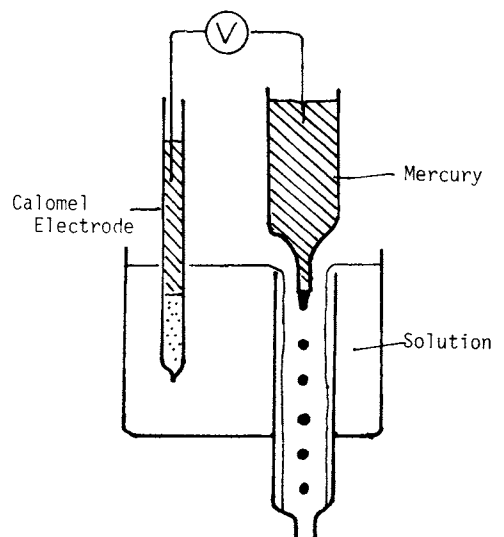


Figure 1 Dropping mercury method.

$$-(RT/F) \ln a(\text{Cl}^-), \quad (4-3)$$

ここで、 a はイオンの活量である。一般にある相の内部ポテンシャルは外部ポテンシャル ϕ と表面ポテンシャル χ の和である： $\phi = \phi + \chi$ 。上式の $\Delta\phi$ 、 $\Delta\phi'$ も同様にして内部と表面の寄与の和に書くと、

$$\begin{aligned} \Delta\phi[\text{Hg}, m(\text{Cl}^-)] + \{\chi(\text{Hg}) - \chi(\text{Cl}^-)\} \\ = \Delta\phi'[\text{Hg}, a(\text{Cl}^-)=1] + \{\chi(\text{Hg}) - \chi(\text{aq})\} \\ - (RT/F) \ln a(\text{Cl}^-), \quad (4-4) \end{aligned}$$

ここで、 $\chi(\text{Cl}^-)$ 、 $\chi(\text{Hg})$ 、 $\chi(\text{aq})$ はそれぞれ、溶液、水銀、純水の表面ポテンシャル、左辺第1項が実測値である。整理すれば、

$$\begin{aligned} \Delta\phi'[\text{Hg}, a(\text{Cl}^-)=1] + \{\chi(\text{Cl}^-) - \chi(\text{aq})\} \\ = \Delta\phi'[\text{Hg}, m(\text{Cl}^-)] + (RT/F) \ln a(\text{Cl}^-). \quad (4-5) \end{aligned}$$

$a(\text{K}^+) = a(\text{Cl}^-)$ と仮定し、 $\Delta\phi'[\text{Hg}, m(\text{Cl}^-)]$ の実測値と平均活量係数の文献値を用いて右辺を計算すると、その大きさは $m(\text{Cl}^-)$ によらず一定となり、 $\chi(\text{Cl}^-)$ が実験誤差の範囲内で $\chi(\text{aq})$ に等しいことがわかる。

こうして、KCl 溶液の場合の標準外部電位差が

$$\Delta\phi'[\text{Hg}, a(\text{Cl}^-)=1] = 0.208 \text{ V} \text{ と求まる。}$$

水銀の仕事関数 W は液体の水銀内部の電子1個を真空中の無限遠まで移行させる仕事である： $e(\text{in Hg}) = e(\text{g})$ ； $\Delta G = W$ 。仕事関数 W として Randles は真空中での光電子放出測定による文献値： $(4.53 \pm 0.02) \text{ eV} = 437 \text{ kJ/mol}$ を用いた。

上の甘汞電極の外部電位差から水銀の仕事関数に対応する電位差を差し引くと、反応： $(1/2) \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{cr}) + e(\text{g}) = \text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 、の外部起電力を得る。これから甘汞電極の水素電極尺度の標準起電力 0.2675 V を差し引くと、反応： $(1/2) \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}^+(\text{aq}) + e(\text{g})$ 、の外部起電力 $E^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+)$ を得る。

水素イオンの水和反応は $\text{H}^+(\text{g}) = \text{H}^+(\text{aq})$ であるから、結局プロトンの水和 Gibbs エネルギーは

$$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{H}^+) = -FE^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+) - \Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{g}), \quad (4-6)$$

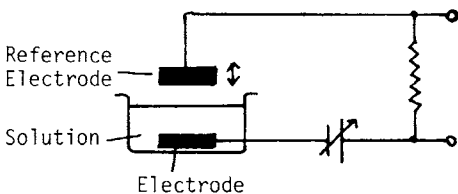


Figure 2 Vibrating electrode method.

となる。右辺第2項を式： $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) - T [S^\circ(\text{H}^+, \text{g}) - (1/2) S^\circ(\text{H}_2, \text{g})]$ により、新しい文献データ^{5,12)}で計算すると 1523.2 kJ/mol となる。こうして、 $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{H}^+, \text{abs}) = -1080.3 \text{ kJ/mol}$ という結果が得られ、式： $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ に、次節で述べるプロトンの水和エントロピー $-\Delta_{\text{hyd}}S^\circ(\text{H}^+) = -131 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ を代入することにより、水和エンタルピーとして -1119 kJ/mol が得られた。

Gomer と Tryson¹³⁾ は、Fig. 2 に模式的に示すように、Ag, Cu, Zn または Ag-AgCl 電極を、電極と同じ金属のカチオンを含む水溶液に浸し、溶液上の空気中に基準電極（金属または半導体：実際は導電性ガラス）を置いて、基準電極の表面と水溶液の表面の間の電位差 V_{RS} を電位差計で測定した。基準電極を毎秒数十回の一定周期で上下に振動させ、電極間の電気容量を振動的に変化させて、2つの表面の間の電位差で発生する低周波電流を目安にしてバランスをとる（振動電極法という）。

基準電極の空気中での仕事関数 W_{R} は、低真空度のもとでの光電子放出の測定によって求め、同様の測定を行った Au, Pt など他の電極との間の仕事関数の差を静止空気中で振動電極法での測定し、結果の信頼性を確認した。

振動電極法による $V_{\text{RS}}' = V_{\text{RS}} + V_{\text{SS}}$ 、ただし V_{RS} は基準電極の表面と溶液深部の電位差、 V_{SS} は空気/溶液界面の界面電位差) の測定は電極系 Ag/AgNO₃ 溶液、Cu/CuNO₃ 溶液、Zn/ZnNO₃ 溶液、Ag, AgCl/AgNO₃ 溶液について、溶液濃度と pH を変化させて行われた。測定結果は溶液中の金属イオン濃度依存性を活量係数 $\gamma(\text{M}^{n+})$ の文献値を用いて標準状態の値に換算し、水素電極尺度による電極系の標準起電力 $E^\circ(\text{cell})$ を差し引くことにより、 V_{SS} を含むという意味での、水素電極の見掛けの標準起電力 $E^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+, \text{app})$ に換算して整理する。

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+, \text{app}) \\ = V_{\text{RS}} - W_{\text{R}} + (0.059/n) \log \gamma(\text{M}^{n+}) - E^\circ(\text{cell}) \\ + V_{\text{SS}}' = E^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+) + V_{\text{SS}}'. \quad (4-7) \end{aligned}$$

$E^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+, \text{app})$ の値は -4.62 V から -4.78 V の範囲にあり、溶液中の金属イオンの種類と濃度に余り影響されない。水溶液/空気界面の界面ポテンシャル V_{SS} は $E^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+, \text{app})$ の pH=7 での電解質濃度に対する依存性から -0.05 V と見積もられた。結局、 $E^\circ(\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+) = -(4.73 \pm 0.05) \text{ V}$ が結論である。

Gomer-Tryson が H^+ の水和 Gibbs エネルギーを求めるときには $\Delta_r G^\circ(H^+, g)$ としてイオン規約値 1515.3 kJ/mol を用い、 $S(H^+, g) = S(H, g)$ と仮定しているの、これらの点を改めて再計算すると $\Delta_{hyd} G^\circ(H^+) = - (1066.8 \pm 4.8)$ kJ/mol となる。これから導かれる H^+ の水和エンタルピーは $- (1106 \pm 5)$ kJ/mol である。

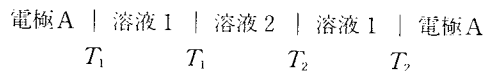
上記の方法はいずれも単極電位の測定の試みに他ならない。単極電位の測定が可能かどうかについては、今日まだ最終的な結論には到達していないが、否定的な意見が大勢を占めている¹⁸⁾。その最大の論拠は、「電気的ポテンシャルは試験電荷を無限遠から移動させる時の仕事に基づいて定義されるべきなのに、実際は半電池を構成する金属、溶液の2相に共通な試験電荷となる粒子が存在しない」ということである。従って電位差の実測値とイオンの酸化状態の変化に伴う自由エネルギーの変化が対応していないことになる。

上記の2つの方法においても、電荷は電極内部では電子、溶液中ではイオンが担っており、この点は克服されているわけではない。金属中の電子と溶液中のイオンをそれぞれ試験電荷とみなす近似のもとにイオンの水和 Gibbs エネルギーが導かれている。その結果、これらの方法で得られたイオン水和 Gibbs エネルギー $\Delta_{hyd} G^\circ$ には電極/溶液界面から溶液内部へイオンを引き込む時の電気的工作が正しく評価されていないという欠点をもつ。また、溶液表面を帯電させたときの表面ポテンシャルなど、まだ十分に解明されたとはいえない内容も含んでいる。

イオンの水和 Gibbs エネルギーの実験的決定法として単極電位の測定は重視されることが多いが、それを評価する際には結論だけを見るのではなく、方法そのものの妥当性についても本質的な検討が必要である。

4.2 水和エントロピー

両側の接合部分を異なる温度においた対称的な構成の化学電池：

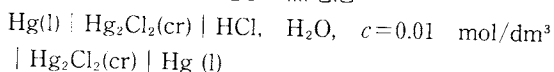


(4-8)

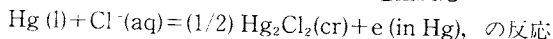
を熱電池 (thermo-cell) といい、その起電力から T_1 と T_2 の平均温度における電池反応の $\Delta_r S^\circ$ を求めることができる。もっとも、この起電力には $\Delta_r S^\circ$ による寄与のほかに、溶液2における温度差の存在に起因する水和イオンの溶液中の移動 (熱拡散) の寄与 (Soret 効果)、外部回路における温度差による電子の移動の寄与

も含まれるから、それらの温度依存性を適当な方法で補正する必要がある。

この種の研究を初めて行った Eastman¹⁶⁾ は、それ以前に Richards¹⁷⁾ が測定した熱電池：



の起電力の測定値から、甘汞電極の電極反応：



の反応エントロピーを $\Delta_r S^\circ$ ($c=0.01 \text{ mol/dm}^3$) $= -95.4 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ と求め、 Hg(l) 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{cr})$ の S° の実測値を用い、電子は Fermi-Dirac 気体であるからそのエントロピーはゼロに近いとしてこれを無視して、 $S(\text{Cl}^-, \text{aq}, c=0.01 \text{ mol/dm}^3) = 117.2 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ と求めた。水溶液中の溶質の標準状態の値に換算すると、絶対値 $S^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 79.0 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ を得る。水溶液中のイオンのエントロピーは $S^\circ(H^+, \text{aq}) = 0$ とおいて得られる規約値が文献にある： $S^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq, conv}) = 56.5 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 。

$S(\text{HCl, aq}) = S^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq, conv}) = S^\circ(H^+, \text{aq, abs}) + S^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq, abs})$ 、であるから、 $S^\circ(H^+, \text{aq, abs}) = -22.5 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ となり、 $\Delta_{hyd} S^\circ(H^+) = S^\circ(H^+, \text{aq, abs}) - S^\circ(H^+, g) = -131.3 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ を得る。

プロトンの水和エントロピーは類似の方法で得られた値が多数報告されているが、Conway¹¹⁾ は文献値の中の信頼度の高い数値から $\Delta_{hyd} S^\circ(H^+)$ の値として $-129 \pm 1.4 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ を求め、Marcus-Loewenschuss¹²⁾ も同様に $-131 \pm 1.4 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ を求めた。いずれにせよ、 $-130 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 前後であることは、ほぼ確かである。

式： $\Delta_{hyd} H^\circ = \Delta_{hyd} G^\circ + T \Delta_{hyd} S^\circ$ において、右辺第2項の値は 298.15 K では -39 kJ/mol 程度で $\Delta_{hyd} H^\circ$ の 3.5% 程度に過ぎない。従って $\Delta_{hyd} S^\circ$ に 2 J/(K·mol) 程度の uncertainty があっても、 $\Delta_{hyd} H^\circ$ に対する影響は 0.5 kJ/mol 程度であって、今の所殆ど問題にならない。 $\Delta_{hyd} H^\circ$ の値の正確さは専ら $\Delta_{hyd} G^\circ$ 決定の正確さに依存する。

文 献

- 1) Y. Nagano, M. Sakiyama, T. Fujiwara, Y. Kondo, *J. Phys. Chem.* **98**, 5823 (1988).
- 2) Y. Nagano, H. Mizuno, M. Sakiyama, T. Fujiwara, and Y. Kondo, *J. Phys. Chem.*, 印刷中
- 3) L. Smith, *Experimental Thermochemistry*, ed. F. D. Rossini, Interscience (1956), p. 221.
- 4) For example, V. B. Parker, *Thermal Properties*

- of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. National Bureau of Standards (1965).
- 5) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, Suppl. 1 (1988).
- 6) R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1470 (1969).
- 7) M. F. C. Ladd, *Z. phys. Chem. N. F* **72**, 91 (1970).
- 8) M. F. C. Ladd, W. H. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 264 (1959).
- 9) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, ACS and AIP for NBS, 1982.
- 10) D. R. Rosseinsky, *Chem. Revs.* **65**, 467 (1965).
- 11) B. E. Conway, *J. Solution Chem.* **7**, 721 (1978).
- 12) Y. Marcus, A. Loewenschuss, *Ann. Rept. Roy. Soc. Chem.* **1984-1985**, 81.
- 13) Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **83**, 339 (1987).
- 14) J. E. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1573 (1956).
- 15) R. Gomer and G. Tryson, *J. Chem. Phys.* **66**, 4413 (1977).
- 16) E. D. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 283 (1928).
- 17) T. W. Richards, *Z. phys. Chem.* **24**, 39 (1897).
- 18) (a) H. H. Bauer, "Electrodeics", Georg Thieme Verlag (1972); 「電極反応」, 玉虫伶太・佐藤 弦 訳, 東京化学同人, (b) D. J. G. Ives, G. J. Janz, "Reference Electrodes", Academic Press (1961), など。

化学熱力学国際会議

(モスクワ大学熱測定研究室創設 100 周年記念,

IUPAC 共催予定)

1. 日時 1991年6月23~28日
2. 場所 モスクワ国立大学
3. 主題
 - 1 Thermodynamics of Inorganic Compounds.
 - 2 Thermodynamics of Organic Compounds (Including Polymers).
 - 3 Thermodynamics of Solutions and Multi-component Systems.
 - 4 Thermodynamic Models and Databases.
 - 5 Experimental Techniques and Data Processing.
4. 連絡先

Dr. M. V. Korobov
Chemistry Department
Moscow State University
119899 Moscow
USSR