

総説

イオンの絶対水和エンタルピー (第2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.

5. 気相水和イオンクラスターの熱力学的データ による $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(H^+)$ の推定

気相中に浮遊しているイオンは、水蒸気の下で水和イオンクラスターをつくる。このことは、大気中のエアロゾルの核形成と深くかかわっている。また、クラスターは孤立分子と凝縮相をつなぐインターフェースと考えることができる。実験室でも真空槽内にピンホールから断熱的にガスを放出させれば容易に各種のクラスターをつくるので、近年、クラスターの化学が盛んである。なかでも、水和イオンクラスターは最も古くから研究対象になってきた。

気相中に孤立したカチオンと水滴からなる系を考える。水滴から水分子を1つずつ放出させ、順次イオンに配位させてゆき、水和イオンクラスターをつくる。この操作を繰返し、クラスターをもとの大きさの水滴にまで成長させるとしよう (Fig. 3)。この過程の各ス

テップごとのエンタルピー変化を決めることができれば、その総和が、イオンの水和エンタルピーとなる。

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(M^+) = \sum_{n=1}^N \Delta H^\circ_{n-1,n}(M^+) - \sum_{n=1}^{N-1} \Delta H^\circ_{n-1,n}(H_2O) \quad (5.1)$$

ここで、 $\Delta H^\circ_{n-1,n}(M^+)$ は、中心イオン M^+ をもつクラスターへの水1分子の水和反応：

$$M^+ \cdot (n-1)H_2O(g) + H_2O(g) = M^+ \cdot nH_2O(g)$$

の標準エンタルピー変化である。アニオンについても同様の式が成り立つ。この場合、厳密には、終状態の水滴は帯電しているので、帯電による表面張力の変化も考慮しなければならない。(5.1)式で求められる水和エンタルピーは、いかなる便宜性もない絶対値である。

さて、実際にイオンクラスター化の各ステップごとのエンタルピー変化 $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ は、現在主として高圧質量分析法 (HPMS)⁹⁾ で決定されている。これは、ガス

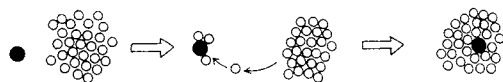


Fig. 3 Hydration process of an ion in the gas phase. The closed and open circles indicate ions and water molecules, respectively.

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

セル内の種々の大きさのイオンクラスターの濃度を広い温度範囲で測定して、イオンクラスターの各段階の解離反応の平衡定数を決め、van't Hoff プロットから $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ を導出するという方法である。しかしこの方法では、質量分析器の検出感度、クラスターの寿命などの制約があるため、 $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ を決定できるのは、クラスター内の水分子が、せいぜい10個以下の場合である。またこの方法では、電気的に中性のクラスターについて $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ を求めることもできない。そこで、(5.1) 式によって水和エンタルピーを決めるのはあきらめて、次のような方法を採用する。

クラスターの大きさがある程度以上になると、クラスター内にどんなイオンが存在するかにかかわらず、 $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ はクラスターの大きさ (n) のみの関数になると考えられる。すなわち、 $n > n'$ で $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ のイオンの種類に対する依存性がなくなるとすると、

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+) &= \sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}(M^+) \\ &+ \sum_{n=n'+1}^N \Delta H^\circ_{n-1,n} - \sum_{n=1}^{N-1} \Delta H^\circ_{n-1,n}(\text{H}_2\text{O}) \\ \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-) &= \sum_{n=1}^n \Delta H^\circ_{n-1,n}(X^-) \\ &+ \sum_{n=n'+1}^N \Delta H^\circ_{n-1,n} - \sum_{n=1}^{N-1} \Delta H^\circ_{n-1,n}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5.2) \end{aligned}$$

したがって、反応 $M^+(g) + X^-(aq) \rightarrow M^+(aq) + X^-(g)$ のエンタルピー変化は、

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-) \\ &= \sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}(M^+) - \sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}(X^-) \quad (5.3) \end{aligned}$$

となり、 M^+ 、 X^- に対する $n > n'$ での $\sum \Delta H^\circ_{n-1,n}$ だけでなく、中性分子 H_2O に対する水和の項が消える。一方、2章で示したように、

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+) &= \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+, \text{conv}) + \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) \\ \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-) &= \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-, \text{conv}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) \quad (5.4) \end{aligned}$$

であるから、

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) &= \frac{1}{2} \left[\sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}(M^+) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+, \text{conv}) \right] \\ &- \frac{1}{2} \left[\sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}(X^-) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-, \text{conv}) \right] \quad (5.5) \end{aligned}$$

したがって、十分小さい n' で $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ のイオンの種類

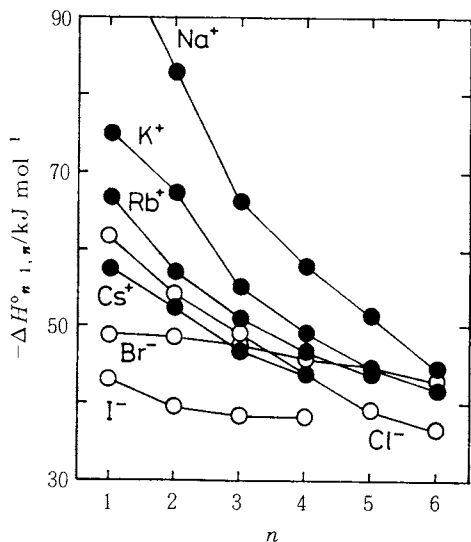


Fig. 4 Stepwise dissociation energies of aqueous ion clusters.

に対する依存性がなくなれば、右辺はすべて実測可能な量になるから、 $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+)$ を決定できることになる。

Fig. 4 にアルカリ金属イオンとハロゲンイオンの $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ の n 依存性を示す。それぞれの値は、文献 2¹, 3¹ (アルカリ金属イオン)、4¹ (ハロゲンイオン) からとった。アルカリ金属イオンクラスターの場合、重いイオンほどはやく一定値に収斂している。Klots は、イオンの部分モル体積を水のモル体積を単位として n に加えた値を n^* として、 n^* に対して $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ をプロットすると、 n^* がおよそ 5 でほぼ同一曲線に収斂することを示した⁵⁾。したがって、重いイオンを使えば、 $\Delta H^\circ_{n-1,n}$ の測定できる範囲で (5.5) 式により正しい $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+)$ を求めることができる。ここで、 $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = 0$ の規約に基づいた全水和エンタルピーから、水和イオンクラスターの解離エネルギーの和 $\sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}$ を差し引いた値を、外圍の (規約) 水和エンタルピー $\Delta H^\circ_{\text{out}}(n')$ として次式で定義する。

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{out}}(M^+, n') &= \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+, \text{conv}) \\ &- \sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}(M^+) \\ \Delta H^\circ_{\text{out}}(X^-, n') &= \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-, \text{conv}) \\ &- \sum_{n=1}^{n'} \Delta H^\circ_{n-1,n}(X^-) \quad (5.6) \end{aligned}$$

これを使って (5.5) 式を書換えると、

Table 3 Hydration enthalpies of the outer shells of the cluster.

Ion	$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{conv})$	$\Delta H_{\text{out}}^\circ(n')^{\text{a)}}$ /kJ mol ⁻¹					
	kJ mol ⁻¹	$n'=1$	$n'=2$	$n'=3$	$n'=4$	$n'=5$	$n'=6$
Na ⁺	687	787	870	936	994	1046	1090
K ⁺	770	845●	912●	967●	1017●	1062●	1103●
Rb ⁺	795	862●	918●	969●	1016●	1060●	(1102)● ^{b)}
Cs ⁺	820	877●	930●	976●	1021●	(1064)● ^{b)}	
Cl ⁻	-1470	-1408	-1354	-1305	-1260	-1221	-1184
Br ⁻	-1439	-1390	-1342	-1294	-1248	-1203	-1160●
I ⁻	-1394	-1351●	-1311●	-1273●	-1234●	-1196●	(-1159)● ^{b)}
$-\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)^{\text{c)}}$ /kJ mol ⁻¹		1106	1116	1122	1127	1129	1131

a) $\Delta H_{\text{out}}^\circ(n') = \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{conv}) - \sum_{n=1}^{n'} \Delta H_{n-1, n}^\circ$.

b) The values in parentheses are the extrapolated values from $\Delta H_{n-1, n}^\circ$ of lower n .

c) The averages were determined by using the values marked with closed circles.

$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$

$$= - [\Delta H_{\text{out}}^\circ(\text{M}^+, n') - \Delta H_{\text{out}}^\circ(\text{X}^-, n')] / 2 \quad (5.7)$$

となる。

Table 3 にアルカリ金属イオンとハロゲンイオンの n' を 1 ~ 6 としたときの $\Delta H_{\text{out}}^\circ(n')$ の値を示す。 n' が大きくなるにつれてイオンの種類による差は小さくなり、重いイオンの値に近づいていくことが確かめられる。表中の●印の値を使って $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$ を算出したところ、 $n' < 6$ の範囲ではまだゆるやかな減少傾向が残っている。これは、同じ n' でもアルカリ金属イオンクラスターとハロゲンイオンクラスターでは、後者のほうがサイズが大きいの、 $\Delta H_{\text{out}}^\circ(n')$ の静電的凝集エネルギーに差があるためと考えられる。この項を補正するために、イオンの部分モル体積⁶⁾と水のモル体積の和をクラスターの体積とし、クラスターを球状であると仮定しての半径を求め、Born モデルから、そのクラスターを核としたときの静電的凝集エネルギー $\Delta H_{\text{el}}^\circ(n')$ を決める。Table 4 に $\Delta H_{\text{out}}^\circ(n')$ から $\Delta H_{\text{el}}^\circ(n')$ を差し引いた値を示す。この補正によって、各 n' ごとの値はさらによく一致する。このようにして決められる $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$ は、 $n' = 4 \sim 6$ で一定となり、 $-1138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。(Klots は $-1136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と導いている。)

6. モンテカルロ (MC) 法, 分子動力学 (MD) 法による水和状態の推定

以上の議論は、水和イオンクラスターの熱力学デー

Table 4 Hydration enthalpies of the outer shells of the cluster corrected for electrostatic contribution.

Ion	$\Delta H_{\text{out}}^\circ(n') - \Delta H_{\text{el}}^\circ(n')^{\text{a)}}$ kJ mol ⁻¹		
	$n' = 4$	$n' = 5$	$n' = 6$
Na ⁺	1230	1263	1293
K ⁺	1241●	1271●	1300●
Rb ⁺	1236●	1266●	(1296)● ^{b)}
Cs ⁺	1234●	(1265)● ^{b)}	
Cl ⁻	-1052	-1024	-997
Br ⁻	-1045	-1010	-976●
I ⁻	-1038●	-1009●	(-980)● ^{b)}
$-\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)^{\text{c)}}$ /kJ mol ⁻¹	1137	1138	1138

a) The values of $\Delta H_{\text{el}}^\circ(n')$ were evaluated by using the spherical Born model.

b) The values in parentheses are the extrapolated values.

c) The averages were determined by using the values marked with closed circles.

タのみに基づいたものである。もし、これらのクラスターの分光学的データがあれば、それをもとに、クラスターによる水和エンタルピーの推定の確かさを検討できるだろう。しかし、我々はまだそのようなデータをほとんど手にすることができない。そのかわり近年の計算機の著しい進歩のおかげで、分子間ポテンシャルの ab initio 計算や、溶液のモンテカルロ (MC) 法、分子動力学 (MD) 法による計算機実験が可能になり、

イオンの水和についてもミクロな構造を抽出できるようになってきた。ここでは、そのうちの水和エネルギーにかかわるいくつかを紹介しておこう。

Kistenmacher らは、アルカリ金属イオンとハロゲンイオンの水和イオンクラスターの構造を、イオン-水分子及び水分子-水分子の2体 Hartree-Fock ポテンシャルを使って計算し、第1水和圏では、水分子がアルカリ金属イオンに対してO側で、ハロゲンイオンに対してはOH軸方向にH側で配位していることを示した。第1水和圏の水分子の数は、 Li^+ 4, Na^+ 5~6, K^+ 5~7, F^- 4~6, Cl^- 6~7であった⁷⁾。

Briant と Burton は水和イオンクラスターにMD法を適用し、300Kにおける解離エネルギー $\Delta U_{n-1,n}$ の、配位水分子数 n 依存性を調べた。その結果、 $n=5$ で、 Cs^+ , I^- イオンの $\Delta U_{n-1,n}$ は一定になった。つまり、 $\Delta U_{n-1,n}$ はイオンの電荷の符号よりもむしろイオン半径に依存していることが示された。しかし、この計算で用いられた水分子のモデルは、酸素を中心にした4頂点に電荷をもつ4面体の静電ポテンシャルと、球状の Lennard Jones ポテンシャルの重ね合わせで表わされた、かなり単純なものである⁸⁾。

Mruzik らは、ab initio Hartree-Fock 計算によるイオン-水分子、水分子-水分子間のポテンシャルを使って、298K, 1気圧の条件で、 $n=6$ までの水和イオンクラスターのMC法計算を行なった。計算された水和による自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{n-1,n}$ の K^+ と Cl^- の差は、 n が大きくなるにつれて小さくなり、 $n=6$ で $1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ になった⁹⁾。

最近、100個を超える水分子を含む大規模な計算機実験が行なわれている。Migloire らは、カップリングパラメーター法を使ったMC法計算で、水和の自由エネルギーを求めた。彼らは、水分子-水分子相互作用として、配置間相互作用を取込んだMCY対ポテンシャル¹⁰⁾を、水分子-イオン相互作用として、ab initio Hartree-Fock ポテンシャルを用いたが、熱力学的データに一致させるための補正を行なわなかった。その結果、全水和自由エネルギーの計算値と実測値の差は、 Cl^- で-30%, Na^+ で+21%であった。イオンの水和エネルギーは、2体間相互作用だけでは計算しつくせないようである¹¹⁾。

Chandrasekhar らは、水分子-水分子相互作用として、TIP4P ポテンシャル¹²⁾を用い、これに、イオン-水分子相互作用エネルギーと Hartree-Fock 計算で得た原子配置を再現するように決めたイオン-水分子相

Table 5 Calculated hydration energies of ions by the Monte Carlo simulation.^{a)}

Ion	Li^+	Na^+	F^-	Cl^-
$(E_{\text{sol}} + E_{11})^b/\text{kJ mol}^{-1}$	-473	-402	-452	-280
$\langle n \rangle^c$	4.9	6.0	6.2	7.4
$\Delta H^{\text{gas}}(\text{obs.})^d/\text{kJ mol}^{-1}$	-464	-406	-381 ^{e)}	-322 ^{e)}
cluster size ^{f)}	5	6	6	7
$(\Delta E_2 + E_{12}/2)^g/\text{kJ mol}^{-1}$	-36	-52	77	-88
$E_{12}^h/\text{kJ mol}^{-1}$	-172	-238	-305	-402

- a) Data were taken from ref (13), unless otherwise stated. The symbols are similar to those used in ref (13).
 b) Total bond energies in the first hydration shell.
 c) Average numbers of water molecules in the first hydration shell.
 d) Total dissociation energies of the gas-phase ion clusters.
 e) From ref (4).
 f) Numbers of water molecules in the clusters.
 g) Hydration energies of the outside of the first hydration shell.
 h) Bond energies between the water molecules in the first hydration shell and the outer one.

互作用ポテンシャルを加えて、MC法計算を行なった¹³⁾。その結果を Table 5 に示す。

アルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+) の場合、イオンのまわりの水分子の動径分布は、第1水和圏とその外の境界がはっきりしており、水和イオンクラスターの構造がみられる。第1水和圏内のイオン-水分子、水分子-水分子相互作用エネルギーの総和は、同じ水和数 (Li^+ 5, Na^+ 6) の気相イオンクラスターの解離エネルギーの和とよく一致している。

一方、ハロゲンイオン (F^- , Cl^-) の場合、第1水和圏内の相互作用エネルギーの和は、気相イオンクラスターの実測値と 40 kJ mol^{-1} 以上の差がある。これは、第1水和圏の水分子と外圏の水分子の結合が、ハロゲンイオンのまわりのほうが大きいことによる。

最近、Hiraoka らは重いハロゲンイオン (Br^- , I^-) の場合には、水分子がHOHの2等分線方向にH側で配位することを示している⁴⁾。しかし、小さいハロゲンイオンの場合には、水分子がOH軸方向に配位し、これによって水分子は強く分極する。このため第1水和圏とその外の水分子の結合が強くなると考えられる。前節の気相イオンクラスターのデータにもこの影響が

現れている。小さいハロゲンイオンの場合はハロゲンイオンの $\Delta H^\circ_{\text{out}}(n)$ の値が大きいのは、この第1水和圏と外圏の水分子の結合の寄与と考えて良いだろう。

このように、計算機実験では、今日まだ水和エネルギーを正しく予測することはできないとは言え、水和イオンクラスターなどの実験結果と照し合せることによって、イオンの水和の微視的構造について有用な情報を得ることができる。

7. 配位モデルによる水和エンタルピーの推定

気相水和イオンクラスターの熱力学データが無かった頃でも、配位モデルに基づいて半経験的に水和エンタルピーを推測する試みがあった。その代表例として Buckingham の方法¹⁴⁾がある。

Buckingham は希ガス構造原子イオンの水和エネルギー U を次のように整理した。

$$U = U_e + U_l + U_d + U_i \quad (7.1)$$

U_e は、静電的相互作用エネルギーである。水分子のつくる静電場を多極子展開し、イオン—水分子の距離 r の関数として、

$$U_e = n \frac{Ze\mu}{r^2} + n \frac{Ze(\theta_a + \theta_b)}{2r^3} + A \frac{\mu^2}{r^3} - B \frac{Z\mu(\theta_a + \theta_b)}{|Z|r^4} + \dots \quad (7.2)$$

と表わすことができる。これには、配位している水分子間の相互作用も含まれている。ここで、 n は配位数、 e は素電荷、 μ および θ_a 、 θ_b はそれぞれ、水分子の双極子、4重極子モーメントである。また、誘起多極子による項 U_i 、分散力による U_d は、分極率 α 、イオン化ポテンシャル I によって、

$$U_i = -n \frac{(Ze)^2 \alpha}{2r^4} + \dots,$$

$$U_d = -n \frac{3 I_l I}{2 (I_l + I)} \frac{\alpha_i \alpha}{r^6} + C \frac{\alpha^2 I}{r^6} \quad (7.3)$$

と表わすことができる。

U_l は反発項である。したがって、もし配位数 n とイオン半径の等しいカチオンとアニオンが存在すれば、カチオンとアニオンの水和エネルギーの差は、イオン—双極子相互作用の項が相殺し、

$$U^- - U^+ = -n \frac{Ze(\theta_a + \theta_b)}{r^3} + 2 B \frac{\mu(\theta_a + \theta_b)}{r^4} + \dots \quad (7.4)$$

と表わされることになる。(ただし、このモデルでは、

アニオンに配位する水分子は、カチオンに配位する水分子と双極子の向きが反転する形なので、軽いハロゲンイオンの水和には修正を必要とする。) 上述のように $U^- - U^+$ は、 $(1/r)^3$ 以上の高次の項しか含まないので、隣接しているイオン—水分子、水分子—水分子間の相互作用 (イオンと第1水和圏からなるクラスター内の相互作用) のみからでも十分に評価できる。Halliwell と Nyburg は、この Buckingham の方法に基づいて $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(H^+)$ を推定した¹⁵⁾。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+, \text{conv}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-, \text{conv}) \\ = \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-) - 2 \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(H^+) \end{aligned} \quad (7.5)$$

であるから、カチオンとアニオンのイオン—水分子間距離 r を適当に決めて、 $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-, \text{conv}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+, \text{conv})$ を $(1/r)^3$ に対してプロットし、 $(1/r)^3 \rightarrow 0$ の外挿から、 $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(H^+) = -1091 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得た。この外挿を行なうために、Halliwell と Nyburg は、大きい分子イオンについては、Ladd の方法¹⁶⁾による格子エンタルピーを用いて $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{conv})$ を計算している。すでに示したように、テトラアルキルアンモニウムイオンなどについては、この方法による $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$ の評価は大きな誤差をもたらす¹⁷⁾。また、分散力ポテンシャルの項 U_d は個々のイオンの分極率 α_i 、第2イオン化ポテンシャル I_i に依存しており、外挿のための曲線の形はかなりの任意性をもたざるを得ない。その上、 $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-, \text{conv}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+, \text{conv})$ の $r \rightarrow \infty$ の外挿値は $U_d(X^-) - U_d(M^+)$ が0に収斂しないから、

$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty; \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(X^-, \text{conv}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(M^+, \text{conv}) \\ = 2 \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(H^+) + (U_d^- - U_d^+) \end{aligned} \quad (7.6)$$

となるべきである。

カチオンには水分子のO原子側、アニオンにはH側で配位していることを考えると、同じ半径の希ガス構造原子イオンや同じ原子団をもつ分子イオンでは、 $U_d^+ < U_d^-$ と考えられる。従って、この外挿で決めた $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(H^+)$ は絶対値が真の値よりも小さくなっていると予測できる。

8. おわりに

本稿では、 H^+ イオンの絶対水和エンタルピー $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$ を実験的に決める代表的な試みを概説した。求められた値は、① TATB 仮説による方法; $-1109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、②電極電位による方法; $-1119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Randles), $-1106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Gomer-Tryson)、③水

和イオンクラスターによる方法; $-1138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ④配位モデルによる方法; $-1091 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。これらの値は、およそ $-1110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 前後に分布しているが、今日水和現象の分子論的理解のために要求されている水準からみると、そのばらつきの大きさは十分に小さいとは言えまい。

各章で示したように、これらの値の中には容易には実証しがたい仮定を含むもの(① TATB 仮説, ② 溶液中のイオンと金属中の電子の試験電荷としての等価性), 理論的にもまだ十分に評価されていない項(非静電的相互作用項)を含むもの(①, ④)などがある。一方、水和イオンクラスターによる方法③は、今後実験精度の向上に伴って、さらに大きいクラスターについての解離エンタルピーの値を得ることができるようになるであろうし、理論計算との対照が可能である。したがって、水和イオンクラスターによる方法は、それによる現在の $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$ の値が他の方法によるものから大きくずれているとは言え、 $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$ を求める方法としては、最もゴールに近いものと著者らは考えている。

本稿では、イオンの水和に関する最も基本的な物理量である絶対水和エンタルピーの定義を示すと同時に、現状、今後の課題についても簡潔にまとめるよう心掛けた。読者のイオンの水和現象に対する理解の一助となれば幸いである。イオンの水和に関するこの長年の根本課題に誰が終止符を打つことができるか楽しみである。

文 献

- 1) M. Arshadi, R. Yamdagni, and P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **74**, 1475 (1970).
I. N. Tang and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **60**, 3981 (1974).
M. Meot-Ner (Mautner) and L. W. Sieck, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2956 (1983).
K. Hiraoka, H. Takimoto, and S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **90**, 5910 (1986).
- 2) I. Dzidic and P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **74**, 1466 (1970).
- 3) S. K. Searles and P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **47**, 2619 (1969).
- 4) K. Hiraoka, S. Mizuse, and S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **92**, 3943 (1988).
- 5) C. E. Klotz, *J. Phys. Chem.* **85**, 3585 (1981).
- 6) H. L. Friedman and C. V. Krishnan, "Water, a comprehensive treatise", ed. by F. Franks, vol. 3, p. 1, Plenum, New York (1973).
- 7) H. Kistenmacher, H. Popkie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **61**, 799 (1974).
- 8) C. L. Briant and J. J. Burton, *J. Chem. Phys.* **64**, 2888 (1976).
- 9) M. R. Mruzik, F. F. Abraham, D. E. Schreiber, and G. M. Pound, *J. Chem. Phys.* **64**, 481 (1976).
- 10) O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **64**, 1351 (1976). MC 法計算を行うために、様々な空間配置の水分子 2 量体ポテンシャルが配置間相互作用を取り込んだ ab initio 計算によって決められた。
- 11) M. Migliore, G. Corongin, E. Clementi, and G. C. Lie, *J. Chem. Phys.* **88**, 7766 (1988).
- 12) 酸素原子上の負電荷を HOH 角の 2 等分線上に $0.15 \text{ \AA}$ ずらして置いた 4 点モデルで Bernal と Fowler によって初めて提案された。
W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, and J. D. Madura, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- 13) J. Chandrasekhar, D. C. Spellmeyer, and W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 903 (1984).
- 14) A. D. Buckingham, *Disc. Faraday Soc.* **24**, 151 (1957).
- 15) H. F. Halliwell and S. C. Nyburg, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1126 (1963).
- 16) M. F. C. Ladd, *Z. Phys. Chem.* **72**, 91 (1970).
- 17) Y. Nagano, M. Sakiyama, T. Fujiwara, and Y. Kondo, *J. Phys. Chem.* **92**, 5823 (1988).