

解 説

高温メタノール中における 1 : 1 電解質の電気伝導度

伊吹 和泰, 上野 正勝

(受取日: 2010 年 1 月 15 日, 受理日: 2010 年 2 月 18 日)

Electrical Conductivities of 1:1 Electrolytes in High-Temperature Methanol

Kazuyasu Ibuki and Masakatsu Ueno

(Received Jan. 15, 2010; Accepted Feb. 18, 2010)

Molar ionic conductivity is one of the most basic properties characterizing the dynamic processes in electrolyte solutions. The sphere-in-continuum model is an important and useful framework for the theoretical calculation of ionic conductivity. So far, however, the validity and limitations of the continuum model have been examined only at thermodynamic conditions near ambient one. In this work, we review recent conductivity measurements of 1:1 electrolytes in high-temperature methanol, and discuss the application limit of the continuum model in the density region lower than the ambient one. For small monatomic ions, the continuum theory well explains the density dependence of conductivity at densities above $2\rho_c$, where ρ_c is the critical density. For larger monatomic ions, we can recognize shortcomings of the continuum theory in ambient conditions, while the agreements between theory and experiment are improved by decreasing density down to $2\rho_c$. At densities lower than $2\rho_c$, the continuum theory is not successful in explaining the experimental conductivities.

Keywords; molar conductivity, friction coefficient, dielectric friction, continuum model

1. はじめに

希薄電解質溶液の電気伝導度は、液体中におけるイオンの運動を研究するための最も基礎的な物性である。¹⁾ イオンの運動が溶媒とイオンのどのような相互作用に基づいて決まっているのかを知ることは、電解質溶液内の動的・静的な諸過程を理解する上で不可欠である。溶液中のイオンの挙動についての理論的取り扱いで、古くから用いられているモデルに連続体モデルがある。もちろん、現在では分子論的な理論も発達しており、²⁾ また、計算機シミュレーションによって種々のミクロな情報を得ることができるが、シ

ンプルな計算のみで比較的妥当な理論値を与えてくれる連続体モデルには、まだまだ十分な価値がある。常温常圧付近では、様々な溶媒、様々な電解質で電気伝導度が測定されており、膨大なデータの蓄積があるが、超臨界・亜臨界流体に代表される高温高压流体中では、水溶液系を除いて、³⁻⁶⁾ 電気伝導度測定が行われてこなかった。そのため、最も基礎的な連続体モデルですら、高温高压における妥当性や適用限界が知られていない。この解説では、筆者らのグループが最近進めている電気伝導度測定の結果⁷⁻⁹⁾を紹介しながら、高温流体中における連続体モデルの適用限界を考察する。

2. 電気伝導度からわかること

電解質溶液の電気伝導度測定の実理はきわめて単純である。平行極板間を溶液で満たし、電気抵抗を測定する。極板間距離と極板面積がわかっているならば、単位断面積単位長さあたりの抵抗である比抵抗を決定できる。比抵抗の逆数が比伝導度 σ である。極板間距離と極板面積を実測により正確に決定するのは難しいので、 σ が既知である標準溶液（たとえばKCl水溶液¹⁰⁾）を用いてセル定数を決定するのが普通である。また、実測される σ は、溶媒からの寄与 σ_s と溶質である電解質からの寄与 σ_e の和であるため、 σ から σ_e を差し引いて σ_e を求める。 σ_e はキャリアーであるイオンの濃度に直接依存するので、溶液の伝導度を議論するときには、 σ_e をそのまま用いることはせず、体積モル濃度 c で割ったモル電気伝導度 Λ ($=\sigma_e/c$)を用いる。 Λ は通常 $\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}$ の単位で表されるので、単位換算のファクターに注意が必要である。

希薄溶液では、モル電気伝導度の濃度依存性について理論的・実験的にほぼ確立した解析法があり、^{1,11)} 無限希釈における極限モル電気伝導度 Λ^0 を任意性なく決定できる。これは、測定の正確さ（常温常圧付近なら0.2～0.3%程度の誤差で測定可能）とともに、電気伝導度法の大きな利点である。以下に標準的な解析法を述べるが、それは電解質の体積モル濃度が $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のオーダー以下の溶液に適用される。理想的には、希薄であれば希薄であるほど正確な解析ができるので濃度の下限はないが、実際には、実験精度の問題から、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度以上の濃度で測定が行われる。これは、電解質濃度が希薄になるほど溶媒の伝導度の寄与が電解質の伝導度に比較して大きくなるが、溶媒の伝導度は不純物や空気中の二酸化炭素の影響によって再現性よく高い精度で決定することが難しいためである。

イオン会合の効果が無視できる場合、 Λ の濃度依存性は次のような式で解析される。

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{c} + Ec \ln c + J_1c - J_2c^{3/2} \quad (1)$$

ここで、 S , E , J_1 , J_2 については、理論的な計算式が与えられており、その計算には Λ^0 のほか、溶媒の粘度 η 、静誘電率 ϵ_s 、温度 T が必要である。 J_1 , J_2 については、さらにカチオンとアニオンの最近接距離 a も必要になる。 S はOnsagerの極限傾斜として古くから知られているが、 E , J_1 , J_2 については、近似の厳密さや考慮している効果の違いから、いくつかの式が提案されている。現在よく用いられるのはFuoss-Hsia-Fernandez-Prini (FHFP) 式¹²⁾とFuoss-Chen-Justice (FCJ) 式¹¹⁾の二種類である。計算や式の詳細については文献¹¹⁻¹³⁾を参照して欲しい。 Λ の実験値を式(1)にフィッティングする場合には、 Λ^0 と a をパラメータ

とすることが多いが、実験精度や測定濃度範囲によっては、 a に適当な値を仮定して J_1 を計算し、 Λ^0 と J_2 をパラメータとして解析する場合もある。なお、FHFP式とFCJ式には E , J_1 , J_2 の計算式に違いがあるが、両式を用いたフィッティングで得られる Λ^0 の値はほぼ一致するので、どちらの式を用いて解析するかは、実用上は大きな問題ではない。¹³⁾

溶液の伝導度を測定する場合、イオン会合の効果が無視できないことが多い。会合体は電荷がゼロになるので、会合によってキャリアー濃度が減少し、電解質の総濃度 c を用いて求めた見かけの Λ は、完全解離の場合と比較して小さくなる。 $M^+ + X^- \rightleftharpoons MX$ の平衡を考え、電解質の解離度を α としたとき、会合定数 K_A は次のように書ける。

$$K_A = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c f_{\pm}^2} \quad (2)$$

ここで、 $f_{\pm}$ はカチオンとアニオンの平均活量係数で、Debye-Hückel理論に基づいて、1:1電解質について次のように計算できる。

$$\ln f_{\pm} = \frac{\sqrt{\alpha} \kappa q}{1 - \sqrt{\alpha} \kappa a} \quad (3)$$

$$\kappa^2 = \frac{2N_A e^2 c}{\epsilon_s \epsilon_0 k T} \quad (4)$$

$$q = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_s \epsilon_0 k T} \quad (5)$$

ここで、 e はプロトンの電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 N_A はAvogadro数、 k はBoltzmann定数である。 $1/\kappa$ はDebye距離、 q はBjerrum距離と呼ばれる。ここでも単位換算のファクターは無視したので注意して欲しい。

イオン会合していないフリーなイオンのみによるモル伝導度を Λ_{free} とすれば、実験で得られる見かけの Λ は次のように与えられる。^{1,11,12)}

$$\Lambda = \alpha \Lambda_{\text{free}} \quad (6)$$

$$\Lambda_{\text{free}} = \Lambda^0 - S\sqrt{\alpha c} + E\alpha c \ln(\alpha c) + J_1\alpha c - J_2(\alpha c)^{3/2} \quad (7)$$

Λ の解析では、式(2), (6), (7)を連立させて非線形最小二乗法によってフィッティングを行う。 a に適当な値を仮定して J_1 を計算し、 Λ^0 , J_2 , K_A をパラメータとして解析することが多い。データ数や実験精度によっては、 J_2 も仮定した a によって計算し、 Λ^0 と K_A のみをパラメータとする場合もある。本稿で紹介する高温メタノール中における実験⁷⁻⁹⁾では、このような2パラメータのフィッティングを行った。なお、イオン会合の効果を考慮した伝導度式には、 Λ_{free}

の濃度依存性に極限式 (式(1)で $S\sqrt{c}$ の項までのみを考慮したもの) を用いたShedlovsky式^{14,15)}もあるが、適用濃度範囲が狭く、現実的ではない。

ところで、このようにして求めた Λ^0 は電解質の性質であり、カチオンとアニオン両方からの寄与を含んでいる。Kohlrauschのイオン独立移動の法則によれば、イオンの極限モル伝導度 λ^0 と電解質の Λ^0 との間には、次の関係がある。

$$\Lambda^0(\text{MX}) = \lambda^0(\text{M}^+) + \lambda^0(\text{X}^-) \quad (8)$$

λ^0 と Λ^0 の比 (たとえば $t^0 = \lambda^0(\text{M}^+)/\Lambda^0(\text{MX})$) は輸率と呼ばれ、Hittorf法、起電力法、移動界面法等の実測法が知られている。輸率の測定は必ずしも容易ではないが、それでも、輸率の実測値があれば伝導度のイオン分割が任意に行えることは、伝導度法の大きな利点である。

以上のように、電気伝導度法では、イオン会合の効果を含めた解析が可能であり、会合定数を見積もることができるとともに、フリーイオンのみの輸送係数を決定できる。イオンのモル電気伝導度と同様な意味を持つ輸送係数として拡散係数があげられるが、拡散係数の測定では、フリーイオンと会合体の平均しか決定できない。ちなみに、イオン会合の効果がない無限希釈に於いて、イオンのモル伝導度と自己拡散係数 D とは比例関係にあり、次のNernstの関係¹⁶⁾が成り立つ。

$$\frac{\lambda^0}{Fe} = \frac{D}{kT} \quad (9)$$

これは1価イオンに対する表現で、 F はFaraday定数である。イオンに一定の力が働いたとき、定常状態におけるイオンの速度は力に比例し、その力が電場 (電位勾配) によるものか濃度勾配 (化学ポテンシャル勾配) によるものかには依存しないのでこの関係が成り立つ。この場合、液体中のイオンには速度に比例する摩擦力が働かなければならない。摩擦力と速度の比例係数を摩擦係数 ζ と呼ぶ。 ζ は λ^0 および D と次のような関係にある。

$$\zeta = \frac{Fe}{\lambda^0} = \frac{kT}{D} \quad (10)$$

3. 常温常圧における連続体モデルの妥当性

摩擦係数を理論的に計算するための最も簡単なモデルは、溶媒が分子集合体であることを忘れて粘度 η の連続体であると仮定し、イオンは半径 R の剛体球であると仮定するモデルである。溶液中のイオンは熱運動によって非常に複雑に運動しており、瞬間的な速度は非常に速いが、伝導度測定時に加えられるような 1 V cm^{-1} 程度の電場中では、電場

によるドリフト速度は非常に遅く、巨視的な時間で見たときにはゆっくりと運動しているといえる。連続体中を一定速度でゆっくりと動く球に対しては、摩擦力が期待通り球の速度に比例することが知られており、摩擦係数は流体力学的に計算できる。これは、粘性流体に対するNavier-Stokesの方程式が登場してはじめて適用された問題の一つである。Stokesによれば、摩擦係数は次のように与えられる。¹⁷⁾

$$\zeta_s = f\eta R \quad (11)$$

f は球表面での境界条件で決まる定数である。流体が球表面に完全に付着してしまうstick条件では $f=6\pi$ 、球表面を流体が摩擦なく滑るslip条件では $f=4\pi$ となる。通常のStokes則は $f=6\pi$ だが、単原子イオンやそれに近い比較的小さいイオンに対してはslip条件が好まれる。

Stokes則によれば、イオン半径が小さいほど摩擦係数が小さくなり、モル伝導度が大きくなる。しかし、アルカリ金属イオンについては、ほとんどの溶媒中で、結晶イオン半径が大きいほど摩擦係数が小さくなるのが実験的に知られている。¹⁾ また、Stokes則によれば、 ζ_s/η はイオンが同じならば溶媒によらず一定になる。これはWalden則¹⁸⁾の一つの表現法であるが、Walden則はごく定性的にしか成り立たない。なお、Stokes自身はStokes則が分子原子レベルのミクロな問題に対して適用されることを想定していないことは言うまでもない。Stokes則をミクロな問題に適用したのはEinsteinの拡散 (ブラウン運動) に関する研究¹⁹⁾が最初であると思われるが、それとても、もともとは懸濁液を対象としているので、正面切って分子原子にStokes則を適用したとは言い難い。

Stokes則のこのような問題点は、計算に用いる半径を、裸のイオンの半径ではなく、溶媒和した溶媒分子を含む溶媒和半径、いわゆるStokes半径にすることで解決できると考えられている。Stokes半径は、溶液中のイオンの様々な物性を定性的に理解しようとしたときに非常に便利な物性である。ただ、定性的な議論から一歩踏み込んでStokes半径を理論的に計算しようとしたときに、いくつの溶媒分子が溶媒和しているとすべきか、溶媒和寿命が長くない場合にはどのようにカウントすればよいのか、形の問題をどう取り扱うか、などなど問題が多く、定性的な有用性とはうらはらに、理論計算の出発点としてはStokes半径がいいモデルとはいいかねるのが実情である。

Stokes半径から考えるのではなく、流体力学的な計算に溶媒とイオンの電気的な相互作用を取り入れた理論は、誘電摩擦理論と呼ばれる。溶液中で、イオンの周囲には電気分極が生じている。イオンが静止していれば分極はイオンに向かって球対称に配向している。イオンが動けば溶媒の

分極はそれに追従して動くが、誘電緩和に必要な時間だけ遅れて追従するので、この遅れによって生じる非対称な分極とイオンとの相互作用で、イオンの進行方向とは反対に電気的な力がはたらく。これが誘電摩擦力である。最も簡単なモデル²⁰⁾では、Stokes的な粘性摩擦と誘電摩擦とは独立に取り扱われていたが、より進んだモデルでは、イオンの電荷が溶媒の流れに及ぼす影響まで考慮に入れられる。イオンと溶媒が電氣的に相互作用していれば、そうで無い場合に比べて溶媒がイオンに寄り添って運動することになる。イオンに寄り添って溶媒が動くことは、もちろん粘性摩擦の大きさに影響を与えるが、イオンと溶媒の実質的な相対速度が小さくなることにも相当するので、イオンの運動によって引き起こされる分極の非対称性は小さくなり、電気的な効果としての誘電摩擦は小さくなる。このように、粘性摩擦と誘電摩擦は互いに関係しており、本来は分離不可能で、両者のカップリングを完全に考慮した理論を組み立てる必要がある。このような計算は、HubbardとOnsagerによって成し遂げられた。^{21,22)} Hubbard-Onsager (HO) 理論では、イオンの摩擦係数は次のように与えられる。

$$\zeta_{\text{HO}} = \chi \eta R_{\text{HO}} \quad (12)$$

$$R_{\text{HO}}^4 = \frac{e^2(\epsilon_S - \epsilon_\infty)\tau_D}{64\pi^2\epsilon_0\epsilon_S^2\eta} \quad (13)$$

ここで、 χ は無次元の摩擦係数で R/R_{HO} とイオン表面のslip-stick境界条件の関数である。 R_{HO} は溶媒の性質を表すパラメータで、長さの次元をもっており、HO半径と呼ばれる。 ϵ_∞ は周波数無限大の誘電率、 τ_D は誘電緩和時間である。一般に、 R_{HO} が大きいほど誘電摩擦の効果が大きい。静誘電率 ϵ_S および誘電緩和時間と粘度の比 τ_D/η が R_{HO} を決める重要な要因となる。イオン表面でslip条件を仮定すれば、 ζ_{HO} は R/R_{HO} に対して極小をもつ変化を示す。

実際に摩擦係数の実験値とHO理論とを比較して、常温常圧における連続体モデルの妥当性を検討しよう。**Fig.1**に示したのは25℃、大気圧下における水（物性は**Table 1**に示した）、メタノール（**Table 1**）、エタノール（ $\eta = 1.087 \text{ mPa s}$, $R_{\text{HO}} = 0.394 \text{ nm}$ ）、1-プロパノール（ 1.967 mPa s , 0.421 nm ）、1-ブタノール（ 2.571 mPa s , 0.451 nm ）中におけるアルカリ金属イオン（ $R = 0.060 \sim 0.169 \text{ nm}$ ）、ハロゲン化物イオン（ $0.181 \sim 0.216 \text{ nm}$ ）、およびテトラアルキルアンモニウムイオン（ $0.347 \sim 0.492 \text{ nm}$ ）の摩擦係数である。^{1,23)} この図は、HO理論の長所と短所をよく表している。摩擦係数の実験値はV字型のイオン半径依存性を示している。HO理論は、それを定性的に説明することができるが、実験と必ずしも定量的に一致しているわけではなく、特に誘電摩擦の効果が大きいと期待される Li^+ 、 Na^+

等の小さなイオンで摩擦係数を過小評価している。また、実験的には存在するカチオンとアニオンの差違がHO理論では説明できない。連続体モデルは現実の大胆な単純化に基づいているので、実験との厳密に定量的な一致はもとより望むべくもないし望むべきでもない。この程度の一致は、モデルの単純さから見ると満足すべき一致である。実は最も注目すべきことは、HO理論が現実の溶媒効果を見事に再現していることである。溶媒である直鎖アルコールの炭素鎖がのびるにつれて摩擦係数が大きくなることだけでなく、アルカリ金属イオンとテトラアルキルアンモニウムイオンでは、水中とメタノール中で摩擦係数の大小が逆転するような現象まで再現できている。このように、HO理論は非常に有用な理論である。

連続体モデルは、溶媒をすべて平均的に塗りつぶしたモデルであるため、分子集合体としての液体の構造性に基づくような、イオン近傍で生じている効果を考えるのは苦手である。粘性摩擦のメカニズムでは、イオンが溶媒を押しつけて動くことによって溶媒に生じる流れ（平均的な運動）は大変長距離に及ぶ。また誘電摩擦も、イオンと双極子の相互作用に基づくので、イオンとイオンの相互作用に比べれば短距離的であるが、溶媒の液体構造が問題になるような距離に比べれば十分長距離の相互作用によって決まる。HO理論の成功は、このような長距離力の効果が、イオン近傍の效果に比べて大きいことを示している。反対に、HO理論に限界が現れる場合には、イオン近傍の液体構造の効果が無視できないくらいに重要である。もしもイオンと溶媒分子の相互作用が強く、非常に安定な溶媒と構造が形成されるならば、HO理論からのずれが観測されるはずである。たとえば Li^+ イオンの場合などがこれにあてはまるだろう。この意味で、Stokes半径という考え方を完全に否定する必要はない。ただし、そのようなイオンに対しても、摩擦係数の温度・圧力依存性は、HO理論で定性的に説明できる。^{24,25)} これは、イオンと溶媒の電気的な相互作用という意味で、誘電摩擦的な効果が大きいためである。反対に、大きなイオンで電荷の効果が小さいときには、後ほど説明するようにHO理論の欠点がよく顕著に表れる。

4. 高温メタノール中の伝導度

溶媒を連続体と見なすことができ、イオンの動いた効果が十分遠方の溶媒分子に伝わり、イオンの電場に応答する溶媒の分極が十分しっかりと形成されるためには、溶媒の密度がある程度以上高くなければならない。気体のように極端に密度が低い場合には、二分子の衝突がすべての過程を決定してしまう。また、気体と液体の中間程度の密度では、分子間引力の効果が大きく、密度の大きな揺らぎによって興味深い現象が引き起こされるが、これも連続体モ

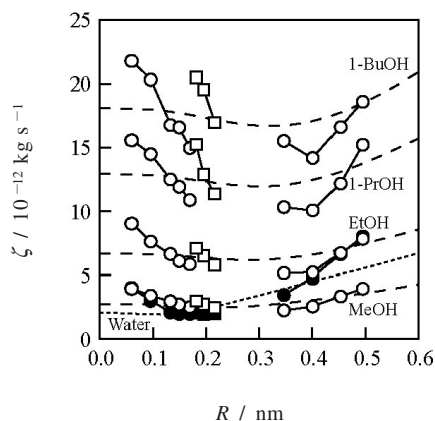


Fig.1 Ion-size dependence of friction coefficients of alkali-metal, halide, and tetraalkylammonium ions in water, methanol, ethanol, 1-propanol, and 1-butanol at 25 °C and 0.1 MPa. Circles indicate experimental data for the cations and squares for the anions. Open symbols for the alcohols and closed ones for water. Broken and dotted lines indicate the HO theoretical values (slip) for alcohols and water, respectively.

デルの破綻を生じさせる原因になると考えられる。では、常温常圧の通常液体密度から出発して溶液の密度を低くしていったとき、連続体モデルの妥当性はどの程度の密度まで保たれるのか。これを検討するのがこの解説の目的である。ただし、多くの液体では、温度を一定に保ったまま圧力を下げていっても、すぐに気液共存線につき当たり、密度が連続的に減少することなく非常に低密度の気体に変化してしまう。通常液体よりもやや低い密度を実現するためには、温度を高くする必要がある。理想的には、臨界点以上に温度をあげて等温線にそって圧力を変化させれば、密度の効果のみを連続的にしかも非常に広い範囲で検討することができる。しかし、そのような高温測定には実験上の困難が大きいし、また、結果を解析するのに必要な物性値も限られた条件でしか測定されていない。そこで我々は、必要な物性データのそろっている気液共存線近傍のメタノールを溶媒として測定を行うことにした。ただし、気液共存線に沿って圧力を変化させた場合、温度も同時に変化してしまうので、密度効果と温度効果が分離できないことに注意して欲しい。

ところで、高温電解質水溶液については、非常に古くから伝導度測定が行われており、臨界温度 (374 °C) を遙かに越える 600 °C までのデータが存在する。³⁻⁶⁾ もちろん、まずはこれらデータの蓄積に基づいて水溶液について HO 理論の適用限界を議論すべきであり、我々も、はじめにその

Table 1 Solvent properties of methanol and water at ambient and the highest-temperature condition studied.

Solvent	methanol		water	
$t / ^\circ\text{C}$	25	240	25	350
P / MPa	0.1	8.9	0.1	16.5
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0.786	0.415	0.997	0.575
$\eta / \text{mPa s}$	0.551	0.046	0.89	0.066
ϵ_s	32.7	6.02	78.4	13
τ_D / ps	49.6	3.1	8.1	0.53
$R_{\text{HO}} / \text{nm}$	0.331	0.447	0.149	0.226

ような検討を行っている。^{13,26)} ただし、水には3次元的な水素結合ネットワークに由来する特異な液体構造が存在し、そこにイオンを加えるとイオン近傍の水素結合構造が影響を受け、種々の興味深い物性が表れることには注意すべきである。**Fig.1** から読み取ることは難しいが、このような液体構造の効果によって、常温常圧の水溶液系では HO 理論の問題点が顕著に表れる。このため、HO 理論の適用限界を知るという目的には、水溶液は不向きである。一方、メタノールも水素結合性の液体ではあるが、水のような3次元的ネットワークではなく、鎖状のクラスターを主に形成することが知られており、²⁷⁾ 水とは全く異なる液体構造をもつ。また、メタノールは、水が示すような特異な物性（たとえば、最大密度温度の存在や加圧による粘度低下）を示さないで、より一般の液体に近いといえる。メタノールを溶媒に選んだ背景にはこのような問題がある。

高温における伝導度測定では、輸率の実測値が存在しないため、電解質の伝導度 Λ^0 のイオン分割に任意性がともなうという問題点がある。ただし、輸率は条件によって極端に変化する物性ではないので、温度圧力によらず一定と近似しても、半定量的な議論には差し支えない。メタノールの場合、25 °C、1 気圧において、KCl のカチオン輸率が 0.500 と実測されているので、²⁸⁾ 我々はこの値が変化しないとして Λ^0 のイオン分割を行った。

Fig.2 に示したのは、気液共存線近傍のメタノール⁷⁻⁹⁾ および水中⁶⁾ におけるアルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオン、テトラアルキルアンモニウムイオンの摩擦係数の密度依存性である。無限希釈におけるイオンの性質を考えているので、密度 ρ は純溶媒の値を用いた。また、水とメタノールでは臨界密度 ρ_c (メタノールで 0.276 g cm⁻³, 水で 0.315 g cm⁻³) が大きく異なるので、グラフの横軸には換算密度 $\rho_r = \rho / \rho_c$ を用いている。温度範囲はメタノールで -15 ~ 240 °C、水では 25 ~ 350 °C で、高温ほど低密度である。ただし、テトラアルキルアンモニウムイオンについては、水では 50 °C 以下の文献値しか存在せず、メタノール

では高温で安定したデータが得られなかったので160℃以下のデータしかない。9) 各イオンの摩擦係数は、非常に大きな密度依存性を示し、低密度（高温）ほど値が小さくなる。メタノール中と水中を比べると、同じ換算密度で比較する限り、常にメタノール中の方が大きな値をとっている。この図にはHO理論による計算値も示したが、実験値のプロットに埋もれてほとんど見えない状態になっている。連続体モデルの立場から見ると、Stokes則の場合だけでなくHO理論の場合でも、Fig.1に見られる摩擦係数の大きな密度依存性の原因は、主に粘度の大きな密度依存性である。溶媒の物性値はTable 1にまとめた。

Fig.2で実験値と理論値の詳細な比較がしにくいのは、大きく変化する摩擦係数のすべてを見ることができるようなスケールでプロットしたためである。粘度の大きな効果を差し引いてHO理論の妥当性を検討するためには、少し工夫が必要になる。ここでは、実験値と理論値の摩擦係数の比 $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ をとることにする。

Na^+ , K^+ , Cs^+ について $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ の密度依存性をFig.3に示した。既に述べたように、HO理論は厳密に定量的な理論ではないので、 $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ が1に近いというよりは、 $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ が密度にかかわらず一定であることの方が重要であると考えている。3つのイオンとも、メタノール中の $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ は、換算密度2.0以上の範囲で、密度低下（温度上昇）とともにわずかに大きくなる傾向があるが、密度依存性は小さく、特に換算密度2.0~2.5の範囲ではほぼ一定値をとる。よって、換算密度2.0以上の範囲でHO理論が適用可能であり、その中でも低密度（高温）領域の方が妥当性が高いといえることができる。

それでは、密度を低くした時のHO理論の適応限界はどのあたりにあるのか。Fig.3をみてわかるように、メタノール中の場合、換算密度が2.0を下回ると $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ が明らかに一定とは言えない。つまり、メタノール中では換算密度2.0付近にHO理論の適用限界があると考えられる。

Fig.3の水中での結果は、メタノール中とは定性的に異なっている。 Na^+ の $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ は、高密度で大きな値をとり、低密度になるにつれて小さくなりながらほぼ一定の値をとるようになる。一方 Cs^+ では、逆に高密度で小さな値をとり、低密度でほぼ一定の値をとる。先にも述べたように、水中のイオンの挙動は、水の3次元的な水素結合構造にイオンが及ぼす影響に基づいて理解されている。つまり、小さな Na^+ は強い電場の効果によって周囲に強く水分子を引きつけ、本来の水構造とは全く異なる水和構造を形成する。一方、大きな Cs^+ は、強く水を引きつけずに、弱い電場の効果によって本来の水構造を破壊して、周囲に流動性の高い部分を作りだす。HO理論の立場から言えば、このようにイオンの個性が強く表れるのは、HO半径が比較

的小さく、誘電摩擦の効果が小さいためである。水の場合も、密度が低くなることで静誘電率が低くなり、HO半径は大きくなる。そのため誘電摩擦効果が大きくなり、HO

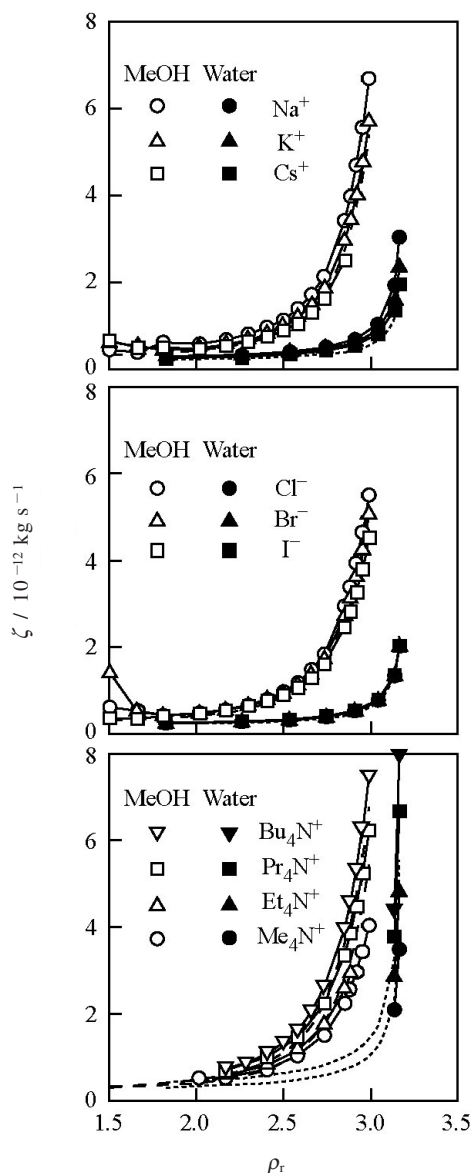


Fig.2 Density dependence of friction coefficients of alkali-metal, halide, and tetraalkylammonium ions in methanol and water along the liquid-vapor coexistence curve. Symbols indicate experimental data. Broken and dotted lines indicate the HO theoretical values in methanol and water, respectively. For the tetraalkylammonium ions, the theoretical values are indicated only for the Me_4N^+ and the Bu_4N^+ ions.

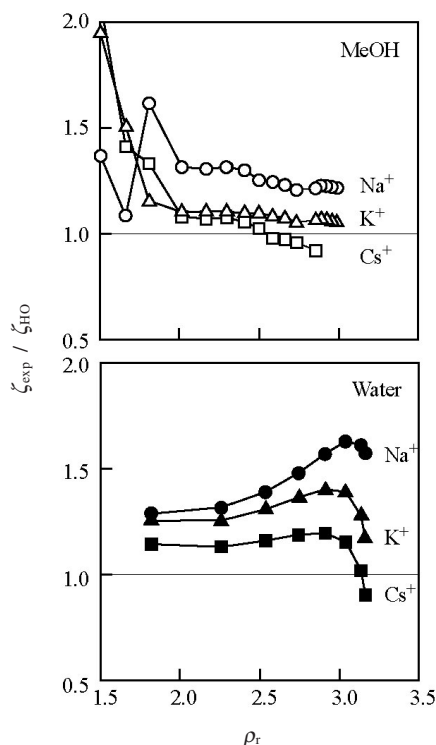


Fig.3 Density dependence of $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ alkali metal ions in methanol and water along the liquid-vapor coexistence curve.

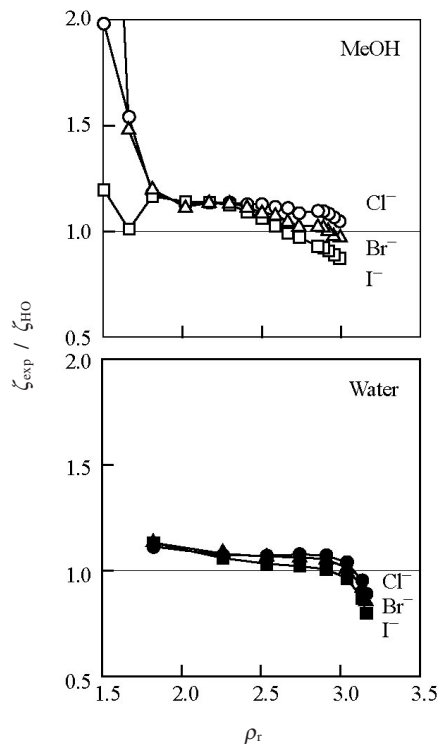


Fig.4 Density dependence of $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ halide ions in methanol and water along the liquid-vapor coexistence curve.

理論が有効になり、イオンの個性は失われていく。**Fig.3**で見える限り、水中では換算密度1.8付近でもHO理論は有効に働いている。ここでは示さなかったが、臨界点以上の温度において、広い密度範囲で検討すると、水中でのHO理論の適応限界は換算密度1.4付近にある。²⁶⁾

ハロゲン化物イオンについて、 $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ の密度依存性を**Fig.4**に示した。この場合、イオン半径が大きくなるにつれて、メタノール中と水中の結果がよく似たものになっていく。つまり、通常液体の密度では $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ が1より小さい値を示し、密度が低くなるに従って値が大きくなると共に一定になる。このような目でアルカリ金属イオンの結果を見ると、 Cs^+ でも同様の傾向が認識できる。比較的大きな単原子イオンに関するメタノール中と水中における結果の類似性は、HO理論の問題点が両溶媒で共通していることを示している。つまり、表面電荷密度の小さいイオンの液体構造破壊効果は、水のような3次元水素結合ネットワークに関してのみ生じるのではなく、たとえば分子パッキングのミスマッチなどによって、一般に多くの液体で生じると期待できる。もちろん、メタノール中で見られる効果は水中よりも小さく、液体構造破壊効果が水で顕著に見られるこ

とは言うまでもない。

以上のように、メタノール中では、小さい単原子イオンに対して換算密度2.0以上の領域でHO理論がおおむね適用可能だが、大きな単原子イオンでは通常液体密度でやや問題があり、密度を低くすることでHO理論はより妥当になる。このような、イオンサイズによる挙動の違いは、誘電摩擦効果の大きさに関係があると考えられる。半径が小さく表面電荷密度が大きいイオンは、溶媒との電氣的な相互作用が大きいため、誘電摩擦の効果が大きく、HO理論のモデルが有効である。やや半径が大きく表面電荷密度が小さくなると、誘電摩擦の効果が小さくなり、HO理論の問題点が現れるようになる。しかし、密度がやや低くなると、静誘電率が低くなりイオンの作る電場に対する遮蔽効果が小さくなる。それに伴ってHO半径が大きくなり、誘電摩擦の効果が大きくなって、HO理論のモデルの有効性が増す。メタノール中の単原子イオンでは、イオンサイズにかかわらず、換算密度2.0を下回るとHO理論が破綻するが、これは静誘電率が低くなり R_{HO} が大きくなって、イオンと溶媒の電氣的引力が長距離に及ぶようになりすぎると、密度揺らぎによってクラスターのような集合体ができている

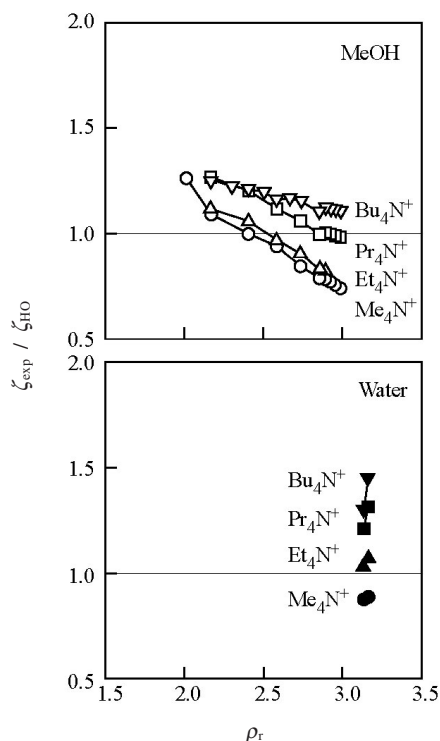


Fig.5 Density dependence of $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ tetraalkylammonium ions in methanol and water along the liquid-vapor coexistence curve.

のではないかと予想される。 R_{HO} がメタノールに比べて小さい水では、イオンと溶媒の電気的相互作用の効果が小さく、より換算密度が低くなるまでHO理論の破綻が現れないと解釈できる。

Fig.5には、メタノール中と水中のテトラアルキルアンモニウムイオンについて、 $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ の密度依存性を示した。メタノール中の Me_4N^+ と Et_4N^+ については、大きな単原子イオンと同様の挙動であり、同じ考え方で説明できる。一方、より大きな Pr_4N^+ と Bu_4N^+ は、高密度でもやや大きな $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ の値を示し、密度依存性も小さい。これらのイオンでは電荷の効果が非常に小さいので、再び誘電摩擦の効果が大きくなることは考えられない。したがって、純粋にイオンサイズの効果によって、電荷の効果を考えないStokes則的な連続体モデルの有効性が増したものと考えられる。連続体モデルは、巨視的なモデルをそのまま分子レベルの問題に適用したモデルなので、溶媒分子に比べて対象とするイオンのサイズが大きければ大きいほど、より有効に働くべきである。

水中のテトラアルキルアンモニウムイオンについては、データの存在する密度（温度）範囲が狭いので多少議論し

にくい。が、 Pr_4N^+ と Bu_4N^+ でメタノール中よりも極端に大きな $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ の値を示し、密度依存性も水中とメタノール中で逆転している。水分子はメタノール分子よりも小さいので、単純にイオンのサイズで物事が決まるなら、水中の Pr_4N^+ や Bu_4N^+ はメタノール中にもましてStokes則的な連続体モデルに適合するはずである。現実にはそうならないのは、いわゆる疎水性水和の効果として理解される。つまり、水溶液中で疎水基周辺に水素結合による構造的な高い部分が形成され、連続体モデルで予想されるよりも摩擦係数が大きくなる。このような効果は、高温低密度になると小さくなっていくので、 $\zeta_{\text{exp}}/\zeta_{\text{HO}}$ は密度の低下と共に小さくなると期待される。

5. まとめ

以上見てきたように、メタノールを溶媒に用い、高温を用いて広い密度範囲で代表的な1価イオンの電気伝導度を測定することで、連続体モデルの妥当性と限界について系統的に検討することができた。結果の中には、水中の挙動と共通する部分もあるが、全く異なる部分もあり、水溶液の研究に加えて、非水溶液の研究をすることが、電解質溶液のダイナミクスを知る上で重要であることが再認識できた。高温非水溶液中での電解質の電気伝導度の測定はまだ始まったばかりであり、今後、測定条件も溶媒の種類もさらに広げていく必要がある。特に、密度効果と温度効果を区別するために、等温線や等圧線に沿った条件で測定を行うことが次の課題である。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金および、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「先端の分子生命化学の研究拠点形成」の支援を受けて遂行した。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) J. M. G. Barthel, H. Krienke, and W. Kunz, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Modern Aspects*, Steinkopf, Darmstadt (1998).
- 2) S. Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3654 (1999).
- 3) A. S. Quist and W. L. Marshall, *J. Phys. Chem.* **72**, 684 (1968).
- 4) M. S. Gruskiewicz and R. H. Wood, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6549 (1997).
- 5) P. C. Ho and D. A. Palmer, *J. Chem. Eng. Data* **43**, 162 (1998).
- 6) E. H. Oelkers and H. C. Helgeson, *J. Solution Chem.* **18**, 601 (1989).

- 7) T. Hoshina, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, and M. Ueno, *J. Chem. Phys.* **120**, 4355 (2004).
- 8) T. Hoshina, K. Tanaka, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, and M. Ueno, *J. Chem. Phys.* **121**, 9517 (2004).
- 9) T. Hoshina, K. Tanaka, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, and M. Ueno, *J. Chem. Phys.* **122**, 104512 (2005).
- 10) J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder and R. Wachter, *J. Solution Chem.* **9**, 209 (1980).
- 11) J.-C. Justice, in *Comprehensive Treaties of Electrochemistry*, edited by B. E. Conway, J. O'M. Bockris, and E. Yeager, Plenum, New York (1983), Vol. 5, Chap. 3.
- 12) R. Fernandez-Prini, in *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, edited by A. K. Covington and T. Dickinson, Plenum, New York (1973) Chap. 5.
- 13) K. Ibuki, M. Ueno, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5139 (2000).
- 14) T. Shedlovsky, *J. Franklin Inst.* **225**, 739 (1938).
- 15) H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3rd Ed. Reinhold, New York (1958), Chap. 7.
- 16) W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **2**, 613 (1888).
- 17) G. G. Stokes, *Trans. Camb. Phil. Soc.* **9**, 8 (1850).
- 18) P. Walden, *Z. Phys. Chem.* **55**, 207 (1905).
- 19) A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 459 (1905).
- 20) R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **38**, 1603 (1963).
- 21) J. B. Hubbard and L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **67**, 4850 (1977).
- 22) J. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **68**, 1649 (1978).
- 23) K. Ibuki and M. Nakahara, *J. Phys. Chem.* **91**, 1864 (1987).
- 24) K. Ibuki and M. Nakahara, *J. Phys. Chem.* **91**, 4411 (1987).
- 25) K. Ibuki and M. Nakahara, *J. Phys. Chem.* **91**, 4414 (1987).
- 26) K. Ibuki, M. Ueno, and M. Nakahara, *J. Mol. Liq.* **98/99**, 129 (2002).
- 27) A. H. Narten and A. Habenschuss, *J. Chem. Phys.* **80**, 3387 (1984).

- 28) J. A. P. Davis, R. L. Kay, and A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.* **19**, 749 (1951).

要 旨

イオンのモル電気伝導度は、電解質溶液の動的過程を考察する上で最も重要な物性の一つである。イオンの伝導度を理解する上で重要かつ有用な理論的枠組みに連続体モデルがある。これまで、伝導度に対する連続体モデルの妥当性と限界は室温から遠くない通常液体密度領域でのみ検討されて来た。この解説では、最近の高温メタノール中における1:1電解質の伝導度測定を紹介し、通常液体密度よりも低い密度領域における連続体モデルの適用限界について考察する。小さな単原子イオンでは、 $2\rho_c$ 以上(ρ_c は臨界密度)の密度で、連続体モデルが実験値をよく再現する。大きな単原子イオンでは、通常液体状態で連続体モデルの問題点が認識できるが、密度を $2\rho_c$ まで低くしていくことで、理論と実験がより一致するようになる。しかし、いずれの場合でも、 $2\rho_c$ 以下の密度では理論と実験の一致は見られなかった。



伊吹和泰 Kazuyasu Ibuki
同志社大学理工学部 Faculty of Science and Engineering, Doshisha Univ., e-mail: kibuki@mail.doshisha.ac.jp.
研究テーマ：溶液中の分子運動と化学反応ダイナミクス



上野正勝 Masakatsu Ueno
同志社大学理工学部 Faculty of Science and Engineering, Doshisha Univ., e-mail: mueno@mail.doshisha.ac.jp.
研究テーマ：高圧下における溶液物性