

定圧及び定積条件でみた溶媒和熱力学量とその意味

甲賀 研一郎

岡山大学理学部

koga@cc.okayama-u.ac.jp

無極性分子に代表される疎水性分子は水にほとんど溶解せず、温度の上昇と共に溶解度が低下する。溶質の溶媒への溶解に関する疎水効果の特長は、溶解度の低さそのものではなく、その温度依存性にあるといえる。ここでは溶解度の温度依存性に対するアンサンブル（定圧と定積条件）の効果について議論する。気相 α と溶媒相 β からなる合成系を考え、二相における溶質濃度の比 ρ^β/ρ^α を溶解度 Σ （オストワルド吸収係数あるいは分配係数）とする。定圧下で溶質分子を気相 α から溶媒相 β に移動させるときの合成系の Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG_p から、濃度の違いに起因する寄与を除いたものを過剰自由エネルギー ΔG_p^* とすると、 $\Delta G_p^* = -kT \ln \Sigma$ により ΔG_p^* が与えられる。また、気相 α と溶媒相 β の各体積一定条件下で溶質分子を α から β に移動させるときの合成系の Helmholtz 自由エネルギー変化 ΔA_V から濃度差に起因する寄与を除いたものを ΔA_V^* とすると、これも $\Delta A_V^* = -kT \ln \Sigma$ で与えられる。したがって、 $\Delta G_p^* = \Delta A_V^*$ 。しかし、エントロピー変化 ΔS から密度依存性の寄与を引いたもの ΔS^* は定圧と定積条件で異なり、その差は

$$\frac{\Delta S_p^*}{k} - \frac{\Delta S_V^*}{k} = \frac{\varepsilon^\beta \bar{V}^\beta}{k\chi^\beta} - \frac{\varepsilon^\alpha \bar{V}^\alpha}{k\chi^\alpha}$$

で与えられる。 ε は熱膨張係数、 \bar{V} は溶質の部分モル体積、 χ は等温圧縮率であり、添字は相を示す。この差が定圧と定積条件下での溶解度の温度依存性の差として現れる。等式の右辺は

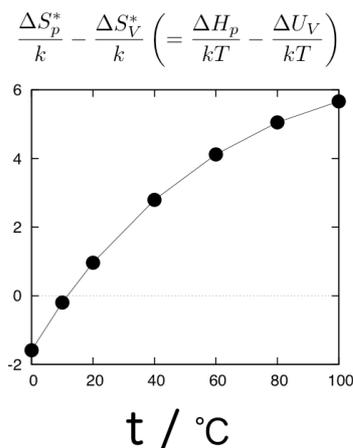


図1 水へのメタンの溶解に関する定圧と定積過程溶媒和エントロピー差

一般には小さくなく、したがって溶解度の温度依存性は定圧、定積のどの条件を選ぶかによって大きく異なる。定圧条件下のエンタルピー変化と定積条件下のエネルギー変化の差を kT で無次元化した量は上式の左辺に等しい(図1上の式)。定圧及び定積条件下の溶媒和熱力学量の差についてはこれまでもいくつかの論文で注意深く議論されてきている[1-3]。図1に示したものは、1気圧の水へのメタンの溶解に関する溶媒和エントロピー差である。水の熱膨張係数が4°Cで負から正に変化することを反映し、溶媒和エントロピー差も10°C付近で負から正に変化する。1気圧のもとでメタンの溶解度 Σ は80°C付近で極小値をとる。すなわち、この付近の温度でエンタルピー変化 ΔH_p は0となり、それ以上では正の値を取る。したがって高温領域では疎水性溶質の溶解度は依然として低い、疎水効果に特長的な

「エネルギー的に有利だがエントロピー的に不利」な溶媒和という描像が成り立たない。しかし、同じ圧力、同じ高温領域で定積エネルギー変化 ΔU_V を評価すると、大きく負の値を取る。すなわち、同じ温度、圧力（に相当する密度）をもつ溶媒への定積過程での溶媒和を考えると、エネルギー的に有利だがエントロピー的に不利な疎水性水和の特徴を帯びることになる。理論計算ではしばしば定積過程を考察する方が便利であり、実験は通常定圧条件下で行われるが、両者の結果を比較する際に溶解過程の違いを補正しなければ、定性的な議論も成り立たないことに注意したい。そのためには、溶媒の熱膨張係数と圧縮率と共に、溶質の部分モル体積の正確な値が必要になる。

単純液体を溶媒とする系に関しても溶媒和エントロピーのアンサンブル依存性は大きい。Lennard-Jones 混合液体で溶質のサイズ及びエネルギーパラメータを変数にとり、自由エネルギー計算により溶媒和熱力学量を計算すると、定圧過程では狭いパラメータ領域で、定積過程では広い領域で、疎水性水和に特徴的な溶媒和が起こることが示される[4]。これは温度などの熱力学条件だけでなく、分子間相互作用に関しても、定積過程で疎水効果（疎溶媒効果）が広く発現することを示すものである。

参考文献

- [1] N. Matubayasi, L.H. Reed, and R. M. Levy, *J. Phys. Chem.* **98**, 10640 (1994).
- [2] M. Kinoshita, Y. Harano, and R. Akiyama, *J. Chem. Phys.* **125**, 244504 (2006).
- [3] D. Ben-Amotz and B. Widom, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19839 (2006).
- [4] M. Ishizaki, H. Tanaka, and K. Koga, in preparation.