

LiI, NaI, KI 水溶液の並進エントロピーの濃度依存性~水の役割~

(京大院工) ○飯田健二、 城戸健太郎、 佐藤啓文、 榊茂好

[緒言]

Debye-Hückelの式(D-H式)は溶媒和自由エネルギーの濃度依存性を理解するために現在も広く用いられている。しかし、D-H式はNaCl等の単原子からなる電解質溶液の濃度依存性さえ満足に説明する事が出来ない。Stokesらは、溶媒が溶質に拘束されることで実効的な濃度が増加し、それにより活量係数が増加すると考えD-H式の補正式を導いた。[1] 一方RösgenらはSemi grand canonical partition functionを用いてStokesらと類似の式を導出した。[2] 濃度は並進エントロピーと密接に関係するため、これらの研究は並進エントロピーの非理想性が活量係数を支配することを示唆している。だが溶質溶媒間の相互作用の大きさを物理的意味が不明瞭なパラメータとして扱っているために、分子論的解釈は得られなかった。

一方、Nettleton, Ravechéらは、重ね合わせ近似でエントロピーと動径分布関数の間の関係式を導いた。[3,4] Laird, Duh, Haymet らはその式で電解質のエントロピーが濃度の増加に伴い増加することを示した。[5,6] しかし、水は誘電体としているために、溶質溶媒間の相互作用がどの様に並進エントロピーに寄与するのかは検討されなかった。本研究ではNettleton, Ravechéらにより導出された式を用いて、LiI, NaI, KI の水溶液の並進エントロピーの濃度依存性について、溶質溶媒間の相互作用の役割に注目し、分子論に立脚し検討する。

[理論]

Nettleton, Ravechéらによれば溶液内の並進エントロピーは以下の式で書く事が出来る。

$$S_{trans} = -k_B \sum_{\alpha} \langle N_{\alpha} \rangle \left[\frac{3}{2} - \ln \rho_{\alpha} \Lambda^3 \right] - \frac{1}{2} k_B \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \int [g(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) \ln g(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) - g(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) + 1] d\mathbf{r}_{\alpha} d\mathbf{r}_{\beta} \quad (1)$$

ここで、 α と β はそれぞれ分子種を示し、 ρ は数密度、 g は動径分布関数、 \mathbf{r}_{α} は α の重心、 Λ はde Broglie波長である。溶液内の粒子の総数は十分多いので、

$$\left(\frac{\partial g(r)}{\partial \langle N_{\alpha} \rangle} \right)_{V,T, \langle N_{\beta} \rangle (\beta \neq \alpha)} = 0 \quad (2)$$

を仮定することで、溶質1モル当たりの過剰エントロピー(s_{α}^{ex})、

$$\begin{aligned} s_{\alpha}^{ex} &= \left(\frac{\partial S_{trans}}{\partial \langle N_{\alpha} \rangle} \right)_{V,T, \langle N_{\beta} \rangle (\beta \neq \alpha)} - k_B \left[\frac{3}{2} - \ln \rho_{\alpha} \Lambda^3 \right] \\ &= -\frac{1}{2} k_B \sum_{\beta \neq \alpha} \rho_{\beta} \int [g(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) \ln g(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) - g(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) + 1] d\mathbf{r}_{\alpha} d\mathbf{r}_{\beta} - k_B \rho_{\alpha} \int [g(\mathbf{r}_{\alpha\alpha}) \ln g(\mathbf{r}_{\alpha\alpha}) - g(\mathbf{r}_{\alpha\alpha}) + 1] d\mathbf{r}_{\alpha} \end{aligned} \quad (3)$$

が導かれる。この式はLazaridisらにより導出された無限希釈系の式[7]の有限濃度系への拡張式となっている。本研究では、導出したこの式を評価した。

[計算方法]

LiI, NaI, KI の三種の電解質水溶液を検討した。水のモデルとして分子性をあらわに考慮したSPC-likeなものをSSOZモデルと呼ぶことにする。水を誘電体とし、イオンのみを扱ったものをOZモデルと呼ぶことにする。前者にはDRISMを、後者にはOZ方程式を用いた。ClosureにはKovalenko-Hirata closureを用いた。並進のエントロピーを求める際には重心-重心間の動径分布関数が必要になるので、本研究ではH₂Oの重心が酸素上にあるものとした。温度(T)は298.15Kとした。

[結果と考察]

Fig. 1 に示したのは、横軸に質量モル濃度($m / \text{mol kg}^{-1}$)を取り縦軸に $0.05 m$ の値を基準に $-Ts_{\alpha}^{\text{ex}}$ をプロットした結果である。分子種やモデルによらず濃度の増加に伴い $-Ts_{\alpha}^{\text{ex}}$ が増加する。しかし、溶質サイズへの依存性はOZとSSOZで大きく異なる。OZではいずれの溶質でもほぼ同じ変化量だが、SSOZではKI, NaI, LiIの順に増大する。このSSOZでの $-Ts_{\alpha}^{\text{ex}}$ の溶質サイズに対する依存性は活量係数と同じ順番であり、これは s_{α}^{ex} が活量の濃度依存性を支配する主要因であることを示す。そして二つのモデルの相違は水を分子として扱うことが不可欠であることを示す。

Fig. 2 に示したのはLiI溶液についてのLi-I間のpotential of mean force (PMF; $-1/k_B T \ln g(r)$)である。OZのPMFは $r = 3\text{\AA}$ のみに極小値を持つ一方で、SSOZではLiとIの直接の接触に相当する $r = 2.5\text{\AA}$ に加え、LiとIの間に水が挟まっている距離に相当する $r = 5\text{\AA}$ に極小値が存在する。これは水の存在による溶媒和構造の違いがSSOZとOZでの並進のエントロピーの濃度依存性の相違を決定する重要な役割を担うことを示す。

[文献]

- [1] R. H. Stokes, R. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 1870.
- [2] J. Rösgen, B. M. Pettitt, J. Perkyms, D. W. Bolen, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 2048.
- [3] R. E. Nettleton, M. S. Green, *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 1365.
- [4] H. J. Raveché, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 2242.
- [5] B. B. Laird, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 3775.
- [6] D. M. Duh, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 7716.
- [7] T. Lazaridis, M. E. Paulaitis, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3847.

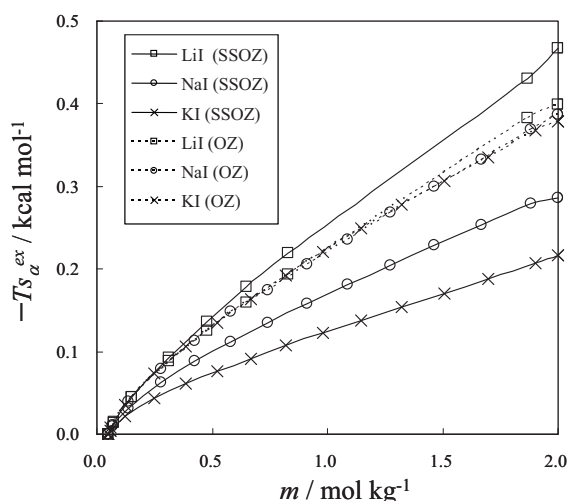


Fig. 1. The dependency of $-Ts_{\alpha}^{\text{ex}}$ on molality of SSOZ (solid line) and OZ (dashed line).

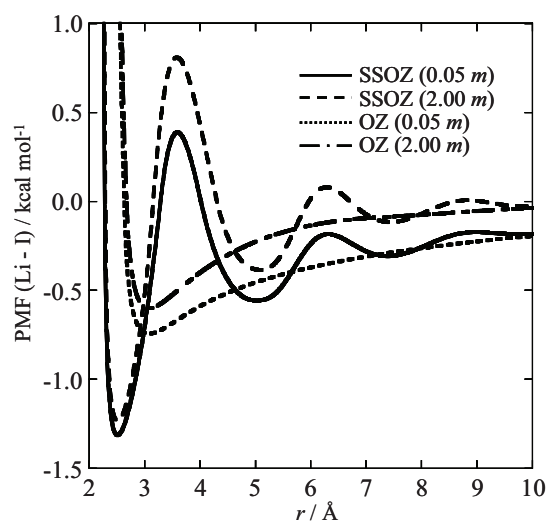


Fig. 2. PMF between Li and I of SSOZ and OZ.