

第7章

液体の水2 ～イオン～

7.1 イオン

7.1.1 電解質

NaClなどのイオン性物質は水に溶解して、 Na^+ などの陽イオンと Cl^- などの陰イオンに分解する。イオンは電荷を持った粒子なので、+と-の電極を溶液に差し込んで電圧をかけると溶液中で電気を運ぶ。電極に到達したイオンは電極と電子のやり取りをする。このような性質を持つ物質を電解質と呼ぶ。我々の体液や海水は種々の電解質を溶かした電解質水溶液である。また、淡水にもイオンが含まれており、我々が飲んでおいしいと感じる水には、微量のミネラルすなわち鉱物由来の金属イオン(Mg^{2+} , Ca^{2+} 等)が溶け込んでいる。蒸留水にはミネラルが含まれていないので飲むとまずく感じる。

7.1.2 水和

NaCl中では Na^+ と Cl^- が電氣的に強く引き合うイオン結合をしている。このためNaClの融点は約 800°C と高温である。このように強く結合しているイオン同士がなぜ水中ではバラバラになるのだろうか?これには水和とエントロピーの増大が関係している。 H_2O は分極しているので、わずかに負に帯電したO原子を Na^+ に対して向けて結合し、 Na^+ が-イオンと引き合う力を弱める(図7.1)。 Cl^- に対しても H_2O は正に帯電したHを向けて弱く結合し安定化する。これらを水和という。 Na^+ は平均して4個から5個の水分子に囲まれている。一方、エントロピーは乱れの尺度であり、閉じた系のエントロピー(乱れ)は増大する傾向がある。NaCl結晶は規則正しい構造でエントロピーが小さく、溶液は乱雑なのでエントロピーが大きい状態である(図7.2)。エネルギーの安定化とエントロピー増大の2つの効果が相まってNaClは水に溶解する。

7.1.3 電解質水溶液の体積

NaOHを水に溶かすと、水溶液の重さは増えるのに体積は減少するという奇妙な変化が観察される。水酸化カリウムKOHでも同様の減少が見られるが変化量は小さい。これは液体の水の構造と水和をもとに理解することができる。6.3.3節で述べたように水の中では H_2O 分子が水素結合をして、すき間の多い動的なクラスター構造を作っている。ここにイオンがやって来ると、 H_2O 分子はクラスター構造を壊してイオンに水和するためすき間が減る(図7.3)。イオン自体の体積よりも減少したすき間の方が大きい場合は、溶液全体の体積が減る。イオンの大きさが Na^+ よりも小さいリチウムイオン Li^+ や価数の大きいアルミニウムイオン Al^{3+} の場合は減少の効果はより顕著である。

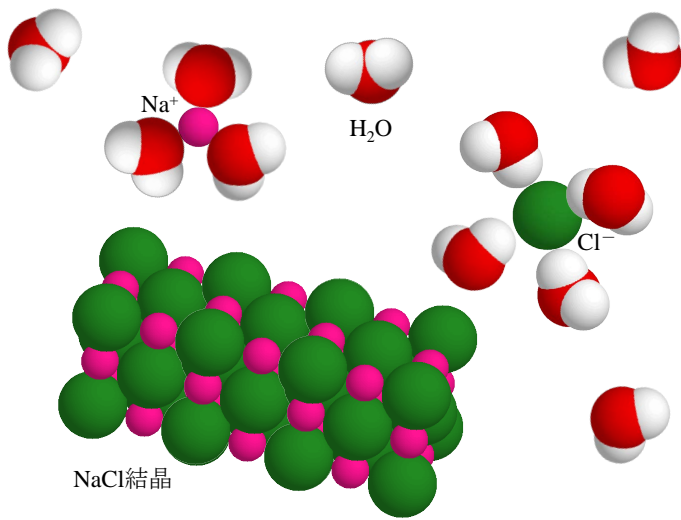


図 7.1 食塩 (NaCl) の結晶および、溶解した Na⁺ と Cl⁻ に水和する H₂O 分子.

- エントロピー (S) = 乱れの尺度
- 不可逆過程ではエントロピー増大 ($\Delta S > 0$)
- 混合は不可逆過程

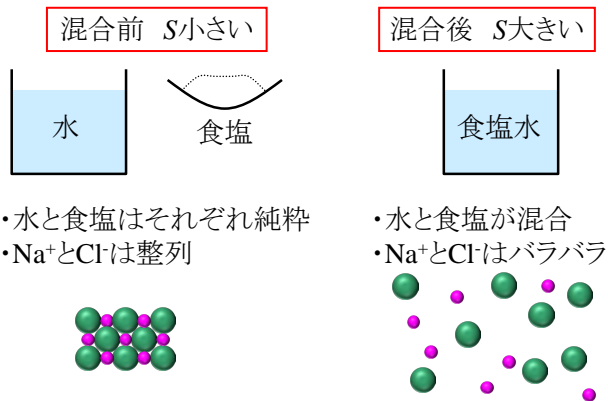


図 7.2 エントロピーの概念および混合によるエントロピーの増大.

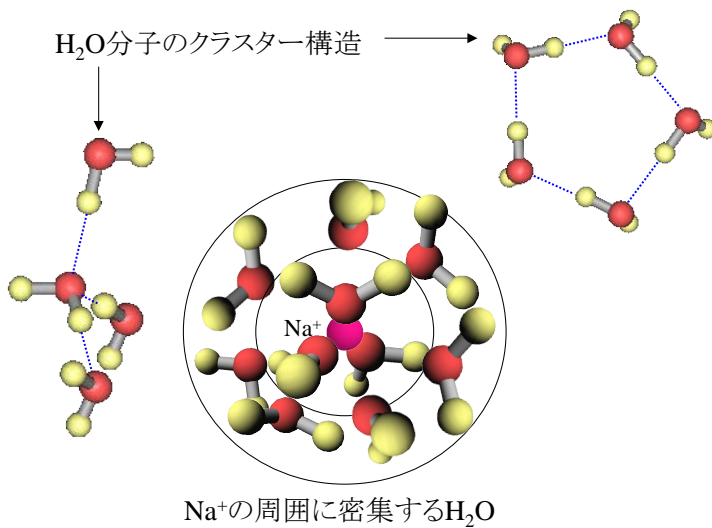


図 7.3 H₂O 分子のクラスター構造が、Na⁺ の存在によって壊れて分子間のすき間が減少する様子.

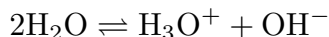
7.2 酸・塩基

7.2.1 ヒドロニウム (オキソニウム) イオン

酸性水溶液には水素イオン H^+ が、アルカリ性 (塩基性) 水溶液には水酸化物イオン OH^- が含まれるといわれるが、中性の水にも H^+ と OH^- が存在する。これは熱揺らぎのために、1 個の H_2O 分子が $25^\circ C$ では約 11 時間に 1 回の割合で H^+ と OH^- に分解するためである。こうして生成したイオンは通常、数 fs (フェムト秒 = 10^{-15} 秒) で再結合してしまうが、 H^+ が他の H_2O 分子と水和し、 H_3O^+ となって拡散していく場合もある (図 7.4(a))。 H_3O^+ をヒドロニウムイオンまたはオキソニウムイオンと呼ぶ。酸に含まれる H^+ は本当は単独では存在せず、 H_3O^+ や $H_5O_2^+$ という形で存在する (図 7.4(b))。

7.2.2 平衡定数と pH

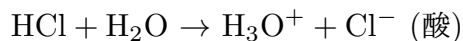
H_3O^+ と OH^- は 2 個の H_2O 分子と次のような反応で結ばれていると考えられる。



温度と圧力がある値のときに物質が安定にとる状態のことを平衡状態という。平衡状態では H_3O^+ の濃度 $[H_3O^+]$ と OH^- の濃度 $[OH^-]$ の積はある一定の値 $K_W = [H_3O^+][OH^-]$ をとる。1 気圧・ $25^\circ C$ では $K_W = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ である。 K_W は水に酸や塩基を溶かしてイオンのバランスが偏っても一定に保たれる。 K_W を平衡定数という。 K_W は指数を使って表す小さい数なので、その対数に $-$ を掛けた、 $pK_W \equiv -\log_{10}(K_W)$ を使うこともある。1 気圧・ $25^\circ C$ では $pK_W = 14$ だが、温度と圧力が変わるとそれに応じて大きく変化する (図 7.5)。

7.2.3 酸と塩基

水に溶けて H_3O^+ と OH^- をそれぞれ生じる物質が酸と塩基である。



酸性の水溶液では $[H_3O^+] > [OH^-]$ であり、アルカリ性 (塩基性) では $[H_3O^+] < [OH^-]$ である。中性では両者の濃度は等しく、 $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。濃度はべき乗で大きく変化するの、通常は対数を用いて **pH** を定義する。

$$pH \equiv -\log_{10} [H_3O^+]$$

図 7.6 に身近な物質の pH を示す。雨水には二酸化炭素 CO_2 が溶けているので $pH = 5.5$ である。二酸化イオウ SO_2 や NO_2 が溶けると $pH < 5.5$ の酸性雨となる。

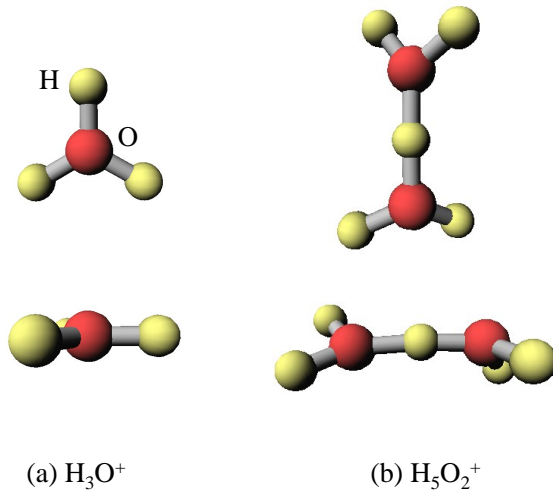


図 7.4 分子軌道計算によって予測した (a) H_3O^+ および (b) $H_5O_2^+$ の構造.

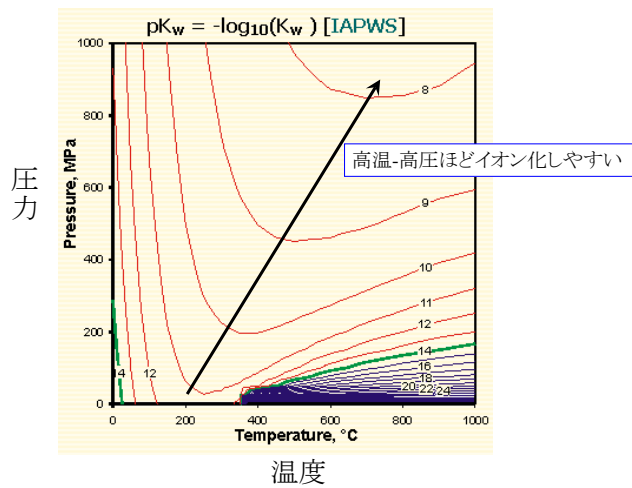


図 7.5 H_2O の平衡定数 (pK_w) の温度-圧力依存性 [8]. 100-200 MPa(=1000-2000 気圧) 以上では高温・高圧ほど pK_w が小さく, H_2O がイオンに解離する割合が高いが, より低圧ではむしろ高温ほど pK_w が大きく, イオンの濃度が低い.

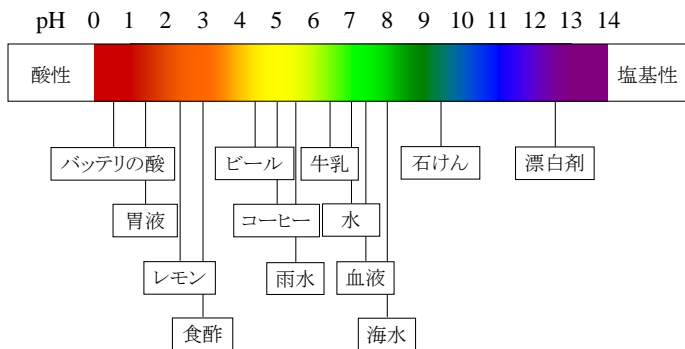


図 7.6 身近な物質のおおよその pH.

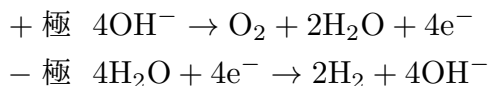
7.3 水と電流

7.3.1 H⁺ の伝導

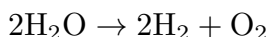
純粋な水は電気を流さないが電解質を溶かすと濃度に応じて電気を流すようになる。一定の電場を掛けたときの濃度と電流の大きさの関係を種々のイオンの組み合わせについて測定すると、各イオンの平均の速さを決定することができる。H⁺ すなわち H₃O⁺ の溶液中での移動の速さは Na⁺ の 7 倍にも達することがわかっている。H⁺ の伝導機構を図 7.7 に示す。1 番目の H₃O⁺ に結合していた H⁺ が 2 番目の H₂O に水素結合を介して移って H₃O⁺ となる。反対側の水素結合を介して 2 番目から 3 番目の分子には別の H⁺ が移動し、これが繰り返される。H₂O 分子を人、H⁺ をバトンに例えると理解しやすいかもしれない。(各人が最初から 1 本ずつバトンを持っている。)

7.3.2 水の電気分解

水に水酸化カリウム KOH を溶かして白金電極から電流を流すと、+ 極に O₂ の気体が、- 極に水素 H₂ の気体がそれぞれ発生する (図 7.8)。これは次のような反応による。



簡単のために H₃O⁺ を H⁺ と略記した。両辺を足して左右に共通して存在する 4OH⁻ と 4e⁻ および 2H₂O を消去すると次式のように反応をまとめることができる。



すなわち、2 分子の H₂O を分解して 2 分子の H₂ と 1 分子の O₂ を生成する反応である。水の電気分解はイタリアのボルタが 1799 年に発明した電池を用いて 1801 年に初めて行われた。現在はこの反応を触媒を使って光で行う研究が行われている。

7.3.3 燃料電池

H₂ と O₂ を直接反応 (燃焼) させれば H₂O が生成し熱が発生する。これを利用すれば火力発電所のように発電が可能であるが、電気分解 (図 7.8) とよく似た装置の電極に気体の H₂ と O₂ を供給すると、燃焼を伴わずに水溶液と反応して回路に電流が流れる。これは電気分解の逆の作用であり、気体の H₂ と O₂ に蓄えられている化学的なエネルギーを電気エネルギーとして取り出すので燃料電池と呼ばれている (図 7.9)。H₂ と O₂ が反応してなくなった場合は充電することもできるが、実際の燃料電池では外部からこれらの気体を供給する。電極や溶液の研究も進められており、実用化も始まっている。

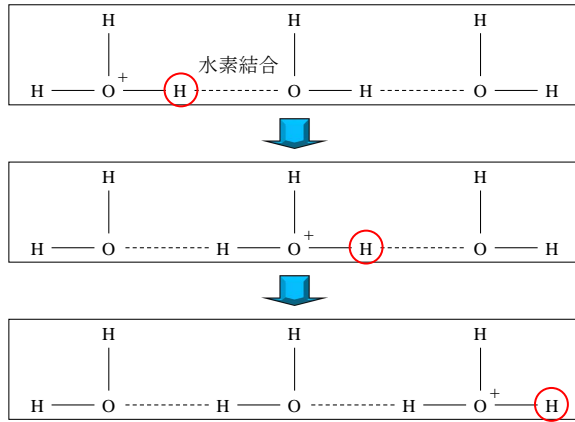


図 7.7 水素結合を介して H^+ が高速に移動することを説明した模式図.

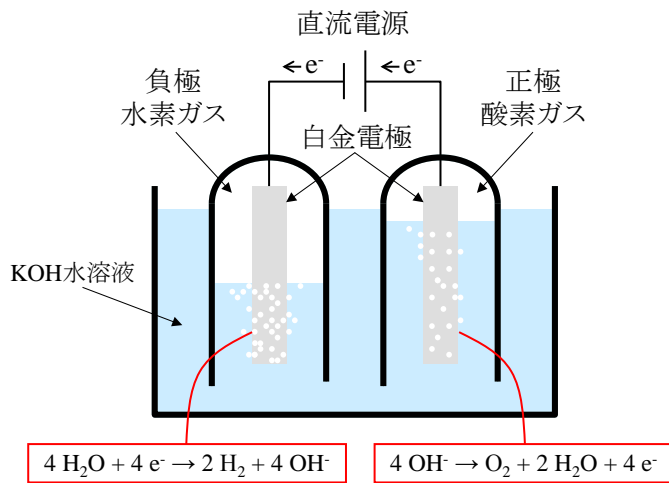


図 7.8 水酸化カリウム (KOH) 水に流した電流で H_2O が分解する機構.

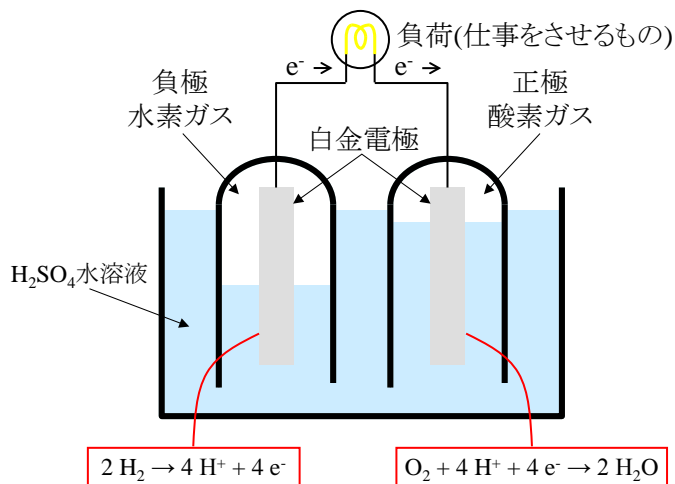


図 7.9 燃料電池の概念図.



キーウエスト
フロリダ州
(アメリカ)
2005年9月