

「とける」ということ

大阪大学工学部 戸倉仁一郎

1. はじめに

物質を溶媒にとかす、たとえば食塩を水にとかすとか、砂糖水をつくるなど溶解という現象は、まったく日常茶飯事であるが、このことについて、化学的にどの程度まで学問的な理解が進んでいるか、それらに関して解説するのが本稿の目的である。

元来、洋の東西を問わず、「とける」ということは、難問をといたり、物事を解決するということと同意にわかわれ、むすばれた糸がもとの状態になる場合もとけるといい、俗語ではほどけるともいう。仏(ほとけ)という言葉もほどけであって、一種の悟り(さとり)を意味すると説く人もあるくらいである。

2. いろいろのとけ方

ところが、とけ方にはいろいろあって、さほど簡単にはゆかぬ。食塩のとけ方は、イオン結晶が、水分子の溶媒和によって、ときほぐされる現象であるが、砂糖のとけ方は、いわゆる水素結合によって、砂糖の水酸基と水の水酸基の相互作用が主体となっており、電解質と非電解質のちがいは溶解のメカニズムにも影響をおよぼす。

また、溶媒には、水だけでなく、無機、有機の種々の化合物が用いられ、これまた複雑になるばかりである。その上、界面活性剤溶液(あとでのべるが洗剤の大部分)のように、活性剤の分子が、たくさん集まって、集落をつくり、ミセルを形成しているものもある。キハツ油でえりあかをとった、合成樹脂(たとえば、アルキッド樹脂)をエステルにとかしたペイントなど、何れも溶解現象であってみれば、目にふれるものすべて溶液ではあるが、その種類も実に多いと知らされる。

3. とけるための条件

2種以上の物質を混合するとき、それらが混合するかどうかは、どちらの状態がより安定であるか、すなわち両者における自由エネルギーの大小、つまり、自由エネルギーの差 ΔG が負であればより、

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

ここに、 ΔE は混合熱つまり混合のエンタルピー変化で ΔS はエントロピー変化である。また、 T は絶対温度である。

従って、溶解の条件は、

$$\Delta E < T\Delta S \quad (2)$$

上の関係からあきらかなことは、溶解における発熱や吸熱などの現象は本質的には、(1)や(2)の条件とは関係があっても、溶解度を決定するものではないことである。というのは、 ΔE が正、すなわち吸熱であっても、 ΔE が負、すなわち発熱であっても、(1)式が満足されさえすればよいからである。

いま、2成分を a, b とし、両者の混合を考える。一般には a 分子間の引力による位置エネルギー E_{aa} と b 分子のそれ E_{bb} とが同程度で、さらに ab 間の引力による E_{ab} も同程度であれば、溶液の内部エネルギーも純粋な a および b の状態の和と大差なく、混合エントロピーだけ溶液の方が安定となる。しかし、 E_{ab} が小さい、すなわち、 a と b が引きあう力が弱いと、混合エントロピー ΔS による G の減少にもかかわらず、 ΔE の項の増大によって、(1)式の関係が満足されないこともおこる。ここで ΔE は(3)であらわされ、 $E_{ab} - \frac{1}{2}(E_{aa} + E_{bb})$ の値が、0 より大疎性、0、中性0より小、親性と

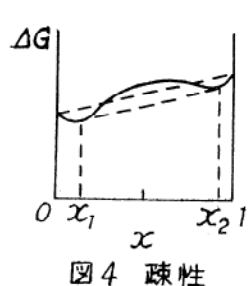
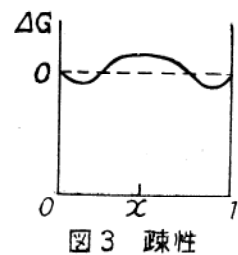
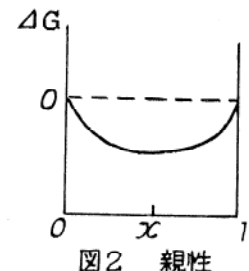
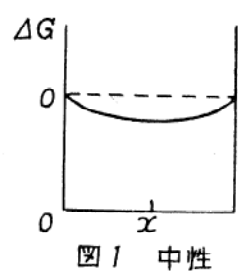


図1~4

して混合状態を判定できる。(疎性, 両物質は混合しあわない). それぞれ水の場合, a, b のうち溶液 a が x モル分率だけあるとする. すなわち b が $(1-x)$ であって, 統計力学を用いて理論的に算出した結果は, 次のような $\Delta G-x$ 曲線のグラフになる. 図1, 2, 3, 4, 参照.

また, 上のグラフの基礎となる式は次のようである.

$$\Delta E = x(1-x) \{E_{ab} - \frac{1}{2}(E_{aa} + E_{bb})\} \quad (3)$$

$$\Delta S = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4)$$

中性, 親性では ΔG はつねに負で, a, b はどんな割合にも混合する. 疎性の場合 (図3, 図4) x が0または, 1に近いときは, $\ln x$ または $\ln(1-x)$ の項が大きく負となってエネルギー項をおさえ混合を安定にするが, $x_1 \sim x_2$ の部分では均質な溶液は実現しない.

4. 分子間に働く力

つまり, 上に述べたように, a, b の混合にあたっては, 溶質と溶媒の間に働く力の性質が E_{ab} を支配するからこのような分子間に働く力がいかなるものであるかを知る必要がある. それには次のような力がある.

a, ロンドン力 (分散力)

これは非極性分子の相互作用の原動力となるもので, いわゆるファンデルワールス力の一種で, 運動をしている分子ではたとへ非極性であっても, 瞬間的には双極子能率をもっているということから, London によって提案されたもので, 極性のない溶媒, 溶質の基礎理論である正則溶液論の展開に大切な分子間力である.

b, イオン間力 (Coulomb 力)

これについては, 説明するまでもない. また, Debye-Hückel によって導びかれた電解質溶液理論の根本を形成する.

c, 交換斥力

これは溶質, 溶媒などの分子間距離が, 両者の核間距離が近づいてつれて反撓力にかわることをあらわしたもので, 量子力学的な取扱いでは, 電子雲の重なりによって電子の交換がおこったときに働くものとして計算される.

d, そのほか, イオン-双極子, 双極子-双極子間の力は, 当然考えられ, また, 電場あるいは磁場によって誘起される効果 (誘起効果) や, 配位結合, 水素結合, 電荷移動コンプレックスなどによる相互作用もある.

水素結合は, 日常なじみ深い, 水やアルコールの溶液に関係のふかいものだが, 水素結合を支える力は, クーロン力, 非局在化エネルギー, ロンドン力のほかに, マイナスの力として交換斥力が含まれ, これらの総合力であるといわれている.

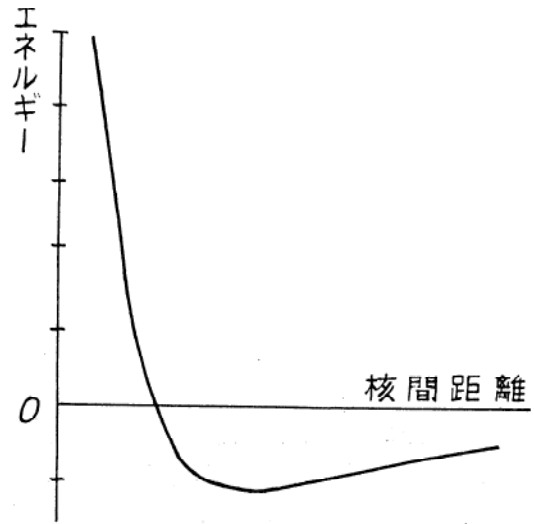


図5 交換斥力

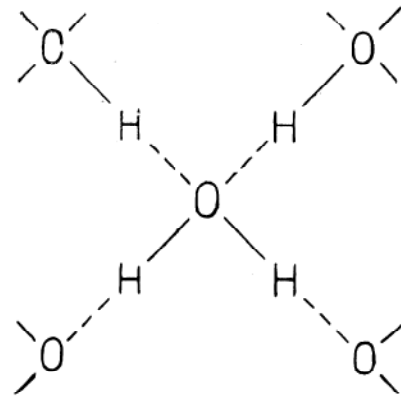


図6 水素結合

5. 理想溶液と正則溶液

非極性の溶媒と溶質からなる溶液については, Hildebrand (1929) の正則溶液の理論がある.

これは, 熱力学や統計力学から導びかれた美事な体系であるが, 一般溶液にすべてあてはまるわけではない. まず, 理想溶液から説明すると, 理想溶液というのは, ラウール (Raoult) の法則に従う溶液を指す. ラウールの法則というのは「溶媒の蒸気圧降下はとけた溶質のモル分率に比例する」というもので, これを更にくわしくいえば,

- (1) 構成分子の大きさが等しく
- (2) 混合熱はゼロ
- (3) 容積変化ゼロ

というような場合である. たとえば, 同位体だけのちがいがからできている化合物の混合, 炭化水素同志の混合などがこれに近い. これを熱力学的な表現になおすと, 発熱がないから,

$$\Delta F_{mix} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$\Delta S_{mix} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

ΔF_{mix} : 混合の自由エネルギー変化,

ΔS_{mix} : 混合のエントロピー変化

n はモル数, x はモル分率で, 添字 1, 2 はそれぞれ成分 1 および 2 である. この関係は熱力学的にも, 統計力学的にも, 混合によって熱の出入のないこと, 容積変化のないことから簡単にみちびける. (混合熱ゼロの溶液を無熱溶液といい, これは両成分の分子の大きのちがうものも含まれる.)

正則溶液とは, 上の理想溶液と少しちがう. (1)混合熱は生ずる. (2)完全にランダムに混合する. (3)混合エントロピーの増加は無熱溶液に同じい. ΔF_{mix} をかくと,

$$\Delta F_{mix} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + (n_1 + n_2)x_1 x_2 w$$

ここで, w はラウール則からのずれを示すパラメーターで, 上の理想溶液の ΔF_{mix} と比較して, 余分の混合エネルギーがいりそれは,

$$\Delta F_{mix}^E = (n_1 + n_2)x_1 x_2 w$$

ΔF_{mix}^E はここで過剰混合自由エネルギーである. この ΔF_{mix}^E をあらわすための色々な提案がなされている. また, 同じように過剰混合エントロピーとして,

$$\Delta S_{mix}^E = -(n_1 + n_2)x_1 x_2 \frac{\partial W}{\partial T}$$

結局,

ΔF_{mix}^E と ΔS_{mix}^E から, 混合熱として

$$\Delta H_{mix} = (n_1 + n_2)x_1 x_2 \left(W - T \frac{\partial W}{\partial T} \right)$$

理想溶液では, 混合熱はゼロ, 従って上の ΔH_{mix} は理想溶液からのずれである. 表1でみられるように ΔH_{mix} はかなりの値だが, ΔS_{mix}^E はほとんどゼロ, ほぼ0に近い. つまり, 正則溶液と理想溶液のずれは ΔH_{mix} でなく, ΔH_{mix} にあるわけである.

6. 実在溶液 (非理想溶液)

実在溶液とは, 理想溶液に対し, 実際に存在する溶液の一般を呼び, 溶質 2 のモル分率ではなく, その活動度 a_2 で規定される.

ここに添字 2 は成分 (溶質) 2 に関するもので, a_2 は次のように定義される.

$$a_2 = \frac{p_2}{p_2^0} = \gamma_2 x_2$$

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}$$

a_2 活動度, γ_2 活動度係数である.

$$\Delta F_2 = RT \ln a_2 = RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2$$

$$\Delta F_{mix} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

これより, 過剰自由エネルギーは, ΔF_{mix}^E は,

$$\Delta F_{mix}^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

ただし, 分子間の配向がよくなるような溶液では, 正則溶液からのずれは大へん大きく, 正則溶液論からの取扱いは困難である. 水溶液 (特に電解質溶液などはその例である.) 図7, 8は実在溶液のこれらの関係である.

表 1

	ToK	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}^E
CCl ₄ —ベンゼン	298	26.1	0.022
CCl ₄ —ベンゼン	343	42.9	0.073
CCl ₄ —シクロヘキサン	313	34	0.056
ベンゼン—シクロヘキサン	293	200	0.42
ベンゼン—シクロヘキサン	343	162	0.29
ベンゼン—1.2. C ₂ H ₄ Cl ₂	298	15	0.03
ベンゼン—1.2. C ₂ H ₄ Cl ₂	343	14	0.03
ベンゼン—トルエン	353	11	0.037
CS ₂ —アセトン	308	349	0.32
n-C ₅ F ₁₂ —n-C ₂ H ₁₂	277	370	0.27
シクロ C ₆ F ₁₂ —1.3.5 (CH ₃) ₃ シクロヘキサン	338	475	0.40

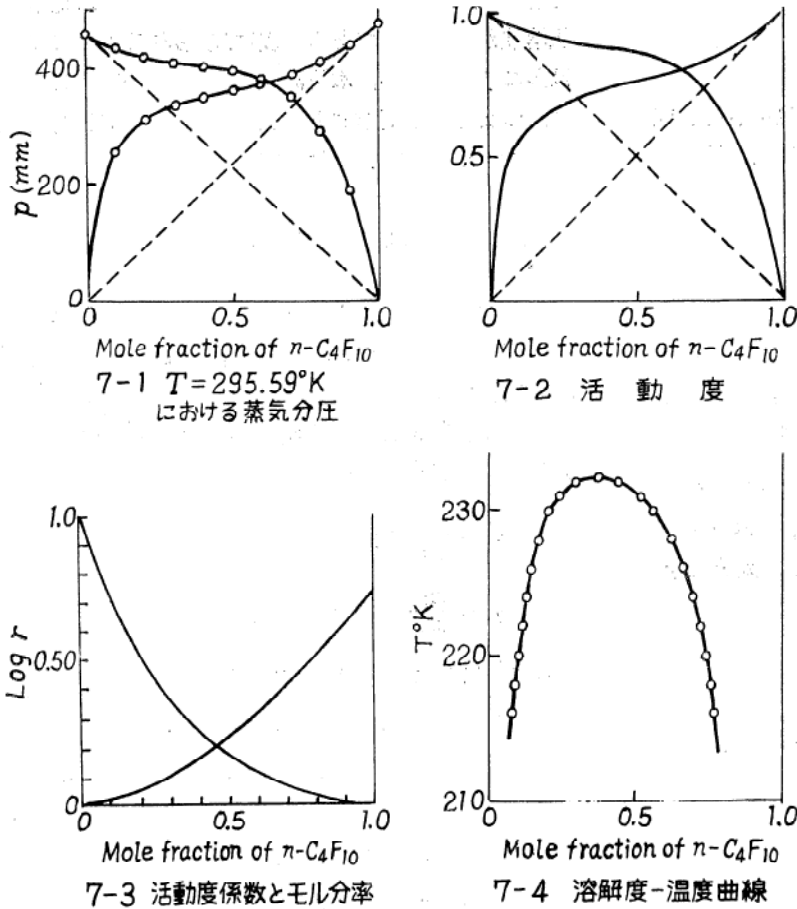


図7 実在溶液のすがた

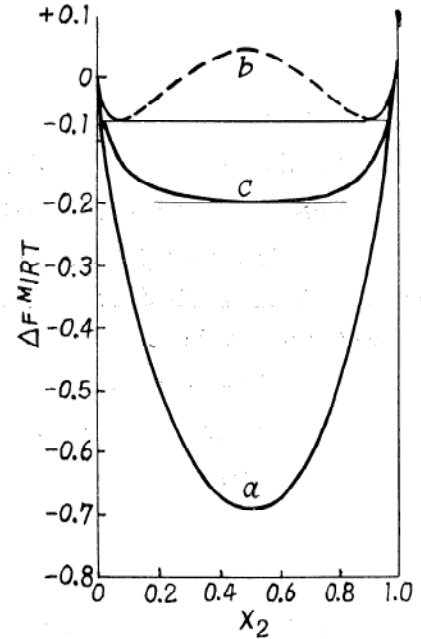


図8 混合の自由エネルギー
a, 一液相 b, 二液相 c. 臨界点

7. 溶解度式

正則溶液を考え、分子間力としてロンドン力だけを考慮にいと、(そのほかに、2~3の仮定をいいて) 溶解度式が誘導できる。

2成分系混合における溶解熱、 ΔE_M 、として、

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

ここに、 $\delta = \left(\frac{\Delta E^V}{V} \right)^{1/2}$ で、溶解パラメーターと呼ぶ。

ΔE^V は成分 (1 または 2) のモル蒸発エネルギー、 V はモル容積である

成分 2 の (成分 1 を溶媒、成分 2 を溶質とすると、理解できる) モル当りの溶解エネルギーは、

$$\frac{\partial \Delta E_M}{\partial n_2} = \Delta E_2 = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \left(\phi_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \right)$$

ただし

混合における容積変化を無視すると、

$$\Delta G_2 \approx RT \ln x_2 + V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

結局、

$$\ln a_2 = \ln x_2 + \frac{V_2 \phi_1^2}{\phi T} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

となる。表 2 は、ナフタリンの溶解度についての計算例。この式で、成分 2 の活動度、モル容積、温度、溶解パラメーターが分れば、溶解度 x_2 が分ることになる。ここで、パラメーター δ の求め方は省略する。

また、上式で、希薄溶液では、 $x_2 \approx 0$ で、 $\phi_1 = 1$

したがって、 $p_2 \propto x_2$ ヘンリーの法則

$x_2 = 1$ のとき、 $\phi_1 = 0$ で、

$p_2 = p_2^0 x_2$ ラウールの法則

が成立することが分る。

溶液度を大にするための条件は、また、次のようになる。

(1) 溶解熱を小さくする。そのためには、 $\delta_1 = \delta_2$ に近いほどよい。

(2) 分子容 (モル容積) の小さい成分がよい。

(3) 溶質の活動度を大にする。

そのためには、気体であれば圧力をます、温度を下げる。

b), 固体なら融点低いものほどよい。(表 3)

(4) 温度をあげる。

(5) 臨界温度や、沸点の高いガスは一般によくとける。

表2 ナフタリンの溶解度20°C

溶媒	$\delta^2_1 = \Delta E^v/V$ Calories per cc	v cc	溶解度 x_2	
			実測値	計算値
Naphthalene (idcal)	101.5	123.00	0.261	0.261
Chlorobenzene	93.4	101.63	0.256	0.256
Benzene	83.9	88.89	0.241	0.240
Toluene	81.0	106.31	0.224	0.228
Carbon tetrachloride	76.1	96.45	0.205	0.210
Hexane	54.2	130.47	0.090	0.067
Aniline	154.5	91.06	0.130	0.110
Nitrobenzene	143.1	101.95	0.243	0.158
Acetone	97.0	73.34	0.183	0.260
n-Butyl alcohol	123.7	91.45	0.0495	0.232
Methyl alcohol	213.7	40.44	0.0180	0.00075
Acetic acid	172.6	57.23	0.0456	0.0540

表3 ジニトロベンゼン異性体のベンゼン中溶解度

ジニトロベンゼン	mp °C	溶解度
メタ	90	37.6
オルト	116	17.5
パラ	170	3.1

(6) ただし、このような正則溶液の取扱いは、強い溶質、溶媒相互作用のある場合にはあてはまらない。たとえば、表4にあるように、ヨードの非極性溶媒への溶解度から、 δ_1, δ_2 が算出され、ここで δ_2 (ヨードの値) は、ほぼ一定であることから、正則溶液理論の適用性がみとめられる。

これに反して、図9でみられるように、相互作用のつよい(コンプレックス形成の能力をもつ)溶媒-溶質間では、 $(\partial \ln x_2 / \partial \ln T)$ と $-R \ln x_2$ のプロットは、正則溶液にしたがう溶媒-溶質の直線関係よりも甚だしくずれる。

また、 δ の値は次の表5に示す。

8. 高分子溶液

高分子溶液では分子が溶液中でいろいろの配列をとりうる。そのため余分のエントロピー増加がある。高分子溶液に対して、正則溶液理論をあてはめる試みが多ぜい

表4 溶媒-ヨードにおける溶解パラメーター δ_1, δ_2 の計算値

	δ_1	δ_2
CS ₂	10.0	14.1
TiCl ₄	9.0	14.1
CCl ₄	8.6	14.2
SiCl ₄	7.6	14.1
CCl ₂ F ₂ , CClF ₂	7.5	14.3
2,2,3-C ₄ Cl ₂ F ₇	6.9	14.3
c-C ₄ Cl ₂ F ₆	7.1	14.4
(C ₄ F ₂) ₂ N	5.9	14.4
c-C ₃ F ₁₁ CF ₂	6.2	14.6
C ₇ F ₁₆	5.9	14.4
CHCl ₂	9.3	14.3
CHBr ₃	10.5	14.5
c-C ₂ H ₁₅	8.2	14.0
n-C ₇ H ₁₅	7.5	13.5
i-C ₂ H ₁₂	6.9	13.1
(CH ₂) ₂ C-C ₁ H ₅	6.7	13.1
c-(CH ₂) ₈ Si ₄ O ₄	(6.4)	(12.3)

の人々によってなされたが、Flory, Huggin (1942) の理論は有名である。 ΔS_{mix} 式にモル分率 x の代りに、容積分率 ϕ を用いると、比較的よくあう。

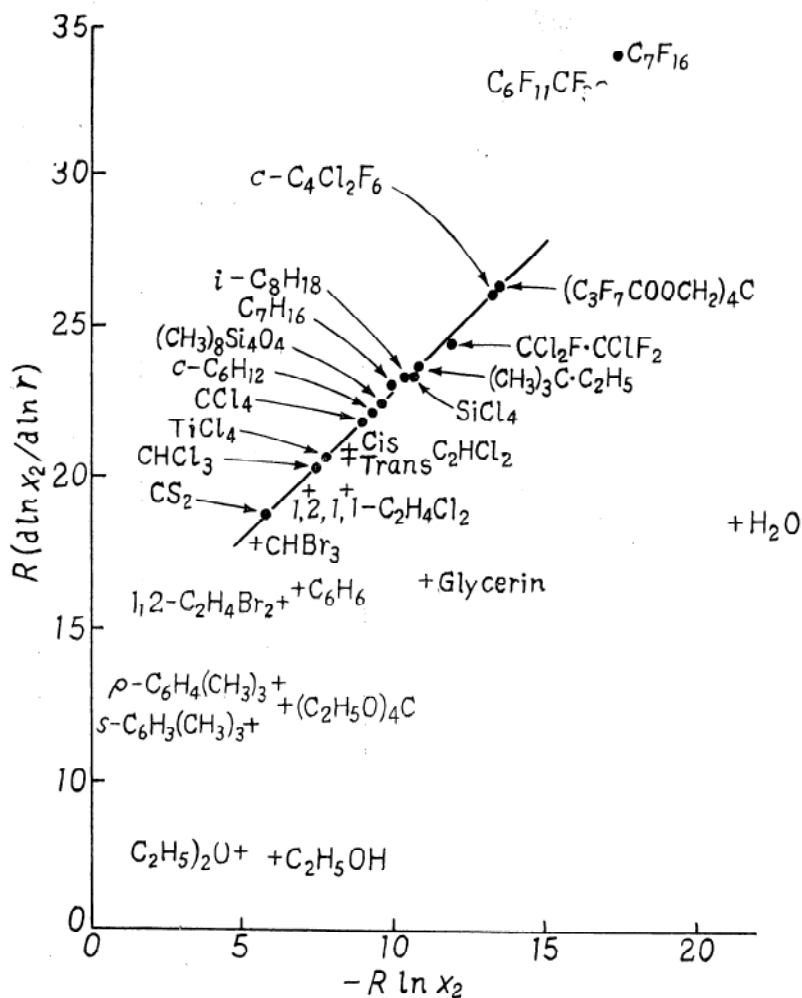


図9 コンプレックス形成による異常性

表5 溶解パラメーター (25°C) の表 V_m :分子容, ΔH^ν :蒸発熱, δ :溶解パラメーター

Formula	Substance	$V_m(\text{cm}^3)$	$\Delta H^\nu(\text{kcal})$	$\delta(\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2})$
ELEMENTS				
Br ₂	bromine	51	7.34	11.5
I ₂	iodine	59		14.1
S ₈	sulfur	135		12.7
P ₄	phosphorus	70	12.6	13.1
TETRAHALIDES				
CCl ₄	Carbon tetrachloride	97	7.83	8.6
SiCl ₄	silicon tetrachloride	115	7.19	7.6
SiBr ₄	silicon tetrabromide	127	10.38	8.8
GeCl ₄	germanium tetrachloride	115	8.09	8.1
SnCl ₄	stannic chloride	118	9.55	8.7
SnI ₄	stannic iodide	151	19.63	11.7

ALIPHATIC HYDROCARBONS

CH ₁₂	n-pentane	116	6.40	7.1
	2-methyl butane (isopentane)	117	6.03	6.8
	2,2-dimethyl propane (neopentane)	122	5.35	6.2
C ₆ H ₁₄	n-hexane	132	7.57	7.3
C ₇ H ₁₆	n-heptane	148	8.75	7.4
C ₈ H ₁₈	n-octane	164	9.92	7.5
	2,2,4-trimethylpentane ("Isooctane")	166	8.40	6.9
C ₁₅ H ₃₄	n-hexadecane	294	19.38	8.0
C ₂ H ₁₀	cyclopentane	95	6.85	8.1
C ₂ H ₁₅	cyclohexane	109	7.91	8.2
C ₇ H ₁₄	methylcyclohexane	128	8.46	7.8
C ₆ H ₁₂	1-bexene	126	7.34	7.3
C ₈ H ₁₈	1-octene	158	9.70	7.6
C ₆ H ₁₄	1,5-hexadiene	118	7.6	7.7

AROMATIC HYDROCARBONS

C ₆ H ₆	benzene	89	8.10	9.2
C ₇ H ₈	toluene	107	9.08	8.9
C ₈ H ₁₀	ethylbenzene	123	10.10	8.8
	o-xylene	121	10.38	9.0
	m-xylene	123	10.20	8.8
	p-xylene	124	10.13	8.8
C ₉ H ₁₂	n-propyl benzene	140	11.05	8.6
	mesitylene	140	11.35	8.8
C ₈ H ₈	styrene	116	10.5	9.3
C ₁₀ H ₈	naphthalene	123		9.9
C ₁₄ H ₁₀	anthracene	(150)		9.9
C ₁₄ H ₁₀	phenanthrene	158		9.8

OTHER ALIPHATIC HALOGEN COMPOUNDS

CH ₂ Cl ₂	methylene chloride	64	6.84	9.8
CHCl ₃	chloroform	81	7.41	9.2
CCl ₄	carbon tetrachloride	97	7.83	8.6
CHBr ₂	bromoform	88	10.3	10.5
CH ₃ I	methyl iodide	63	6.7	9.9
CH ₂ I ₂	methylene iodide	81		11.8
C ₂ H ₅ Cl	ethyl chloride	74	5.7	8.3
C ₂ H ₅ Br	ethyl bromide	75	6.5	8.9
C ₂ H ₅ I	ethyl iodide	81	7.7	9.4

OTHER ALIPHATIC COMPOUNDS

CS ₂	carbon disulfide	61	6.7	10.0
C ₃ H ₈ O ₂	dimethoxymethane (methylal)	89	6.6	8.2
C ₄ H ₁₀ O	diethyl ether	105	6.36	7.4

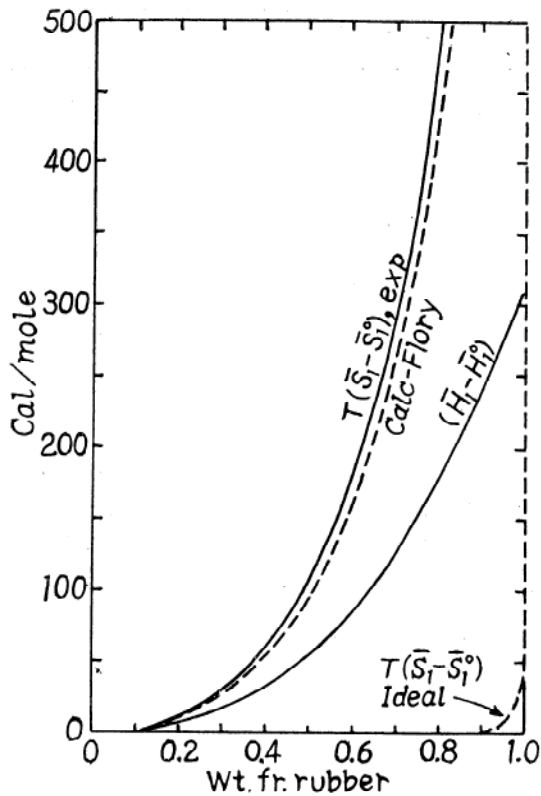


図10 ゴム-ベンゼン溶液
部分モルエントロピーと部分モルエンタルピー
Huggins 式

$$\Delta S_{Mix} = -R(n_1 l_{10} \phi_1 + n_2 l_{20} \phi_2)$$

これより、成分1 (溶媒) についての部分モルエントロピーは

$$(\bar{S}_1 - S_1^0) = -R[l_{10}(1 - \phi_2) + \phi_2]$$

とみちびかれ、実測値と比較的よくあう。

高分子溶液ではラウール則から非常なずれを示し、これはエンタルピー変化で説明するには余りに大きすぎる。

たとえば、混合熱がゼロでも、大きい偏差を示すからである。これは、従ってエントロピー変化のおがいかから説明されている。これらの理論的展開は省略する。

9. 電解質溶液

電解質溶液では活量係数を考えて、

$$\Delta H_2 + RT l_{10} \gamma_1 x_2$$

の正負によるが、溶媒和がおこるときは、溶媒分子(x_1) がイオンのまわりに規則的な配列を強いられるので、この分だけエントロピーが減少する。この度合は、相互作用のつよさ、溶解熱に比例するであろう。

$$k \Delta H_2 + RT l_{10} \gamma_2 x_2 \quad k = 0.9 \sim 0.4.$$

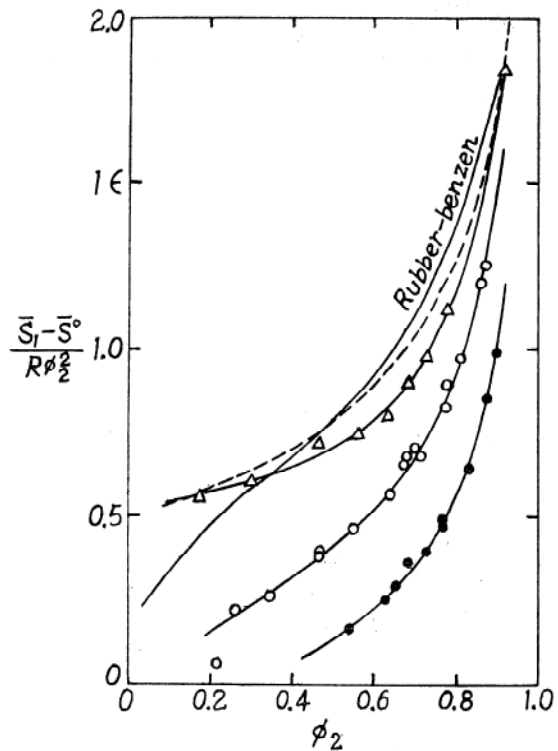


図11 部分モルエントロピーの実測値と理論値

- ポリスチレン-メチルエチルケトン
- ポリスチレン-トルエン
- Flory-Huggins 式
- 実測値
- △ ポリジメチルシロキサン-ベンゼン

とあらわれ、この値の正負によって溶解がきまる。

また、電解質であれば、溶質相互、異種溶質、溶質溶媒間の力には、クーロン力が作用する。その力は、誘電率Dの逆数に比例する。

10. 界面活性剤溶液

界面活性剤という第3の成分を加へることで、2成分の相互溶解度が飛躍的に上昇する。これはいわゆる可溶化溶液の一種で、実用上、工業上に多大の意義がある。その原理は、溶液中に活性剤が、分子分散、あるいは、イオン分散によって、水溶液中の濃度が一定になると、それ以上では、活性剤は会合してミセルを形成する。油(水にとけぬ成分)はこのミセル内側の親油層の中にとけ、油の溶解率が上がる。(図12)、溶液中の油の濃度がま

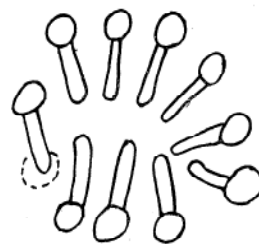


図12 界面活性剤のミセル形成

しても、溶媒、溶質の部分モル量、活動度などは変化しない。ミセルはわずかの界面活性剤の濃度でも形成する。界面活性剤には、イオン性と非イオン性があり、後者では、イオン性よりも更に少量でミセル形成する。ミセル形成の最小限の濃度は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ モル/l で十分である。

11. おわりに

上にのべたように、とけるということへの理論的な手がかりはほんの少しだけ分けかけた程度である。溶液の大部分をしめる。電解質溶液、高分子溶液、界面活性剤溶液については、それぞれの分野にまだ開拓されるべき広い領域を残しているというのが現状であろう。

考えてみれば、多くの問題が、とけるという現象に付随しておこる。薬だけをとっても、とけにくい薬をとけ易くすることが必要だが、とけ易い薬だと、とける速度をおそくせぬと体内に吸収される前に体外に排出されてしまう。

洗滌作用をおこなうことが、必ずしも、都市排水を清浄化することと結びつかないことは、よく知られている。河流の中の酸素溶解量は、魚族の生活に脅威を与え、雨中の放射能がわれわれの関心事であるとき、人間の身体自体もまた溶解現象の中でくらししていることと思えば、これで筆をおくのが惜しい気がする。