

熱力学的観点からのハロゲン化アルカリ塩の溶解度に関する考察

増田 青葉、山口 悟*

茨城県立日立第一高等学校 化学部 〒317-0063 茨城県日立市若葉町3-15-1

(2022 年 8 月 2 日 受付; 2022 年 10 月 18 日 受理)

Abstract

一定温度、一定圧力の下で、溶質が一定量の溶媒に溶ける限界量を溶解度という。本研究では物質の溶解現象が、物質のどのような性質により引き起こされるのかを明らかにするため、結晶構造が単純で 1 価の単原子陽イオン・陰イオンから成るハロゲン化アルカリ塩のイオン結晶に着目した。溶解現象を、ハロゲン化アルカリ塩が溶解する際に生成する陽イオン・陰イオンの熱力学的安定性の観点から評価した。その結果、熱力学的指標が溶解度及び構成する陽・陰イオン半径と相関があり、ハロゲン化アルカリ塩の溶解度は構成する陽イオンと陰イオンのイオン半径に深く関係することが示唆された。

Introduction

一定温度、一定圧力の下で、溶質が一定量の溶媒に溶ける限界量を溶解度という。高等学校の化学では、水 100 g に溶ける溶質の限界量が溶解度として取り扱われている。

溶解は、“電離”と“水和”によって引き起こされる。電離とは、中性の物質が、陽イオンと陰イオンに分かれる現象である。水和とは、水溶液中において溶質分子あるいは溶質が電離して生じるイオンが、溶媒である水分子に取り囲まれる現象である。溶質が非電解質であれば電離はせず水分子に取り囲まれることで溶解する。一方、溶質が電解質であれば電離したイオンが水和することにより、溶解する。

イオン結合をする化合物として塩があり、電解質である。その代表例に塩化ナトリウム“NaCl”があげられる。NaCl が水に溶解したということは、NaCl がナトリウムイオン“Na⁺”と塩化物イオン“Cl⁻”に電離し、Na⁺とCl⁻が水和されることを表している。ここで、溶媒である水分子 H₂O は全体として電荷を帯びてはいないが、分子を構成する原子には電気陰性度の差があるため分極し、H 原子と O 原子はそれぞれ正の電荷と負の電荷を帯びている。したがって、Na⁺とCl⁻が水和される際、正の電荷を帯びた水素“H”原子はCl⁻側を向き、負の電荷を帯びた酸素“O”原子はNa⁺側を向いてイオンを取り囲む。その結果、塩を構成する陽・陰イオンが引き離され、塩が水に溶解した状態となる。

図1に一例として、アルカリ金属元素の塩化物の溶解度を示した。図1より、アルカリ金属の塩化物の溶解度は周期が上がるにつれて、塩化カリウム“KCl”において極小値をとるような傾向があった。一方、アルカリ金属のフッ化物や臭化物、ヨウ化物の溶解度はこれとは異なる傾向がみられた。

陽イオンが1族のアルカリ金属元素であり、陰イオ

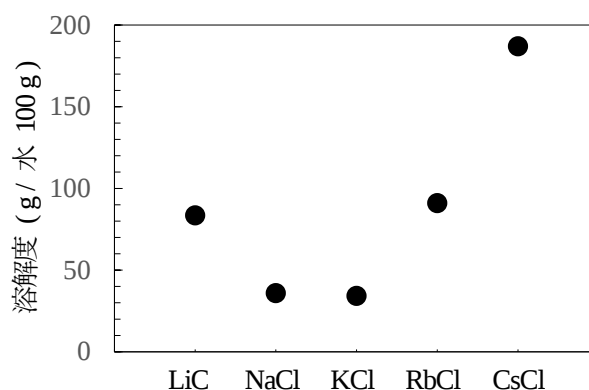


図1 アルカリ金属元素の塩化物の溶解度

ンが17族のハロゲン元素から成る塩は、そのほとんどが面心立方格子の結晶構造を持つ。一方、CsCl、CsBr、CsI は体心立方格子の結晶構造を持つ。それら3つのハロゲン化セシウム塩のみならば、塩の溶解度の周期性が確認できたが、全てのハロゲン化アルカリ塩ではその周期性が見られなかった。そこで本研究では、ハロゲン化アルカリ塩の溶解度の周期性が見られない理由を評価するために、結晶構造が単純で、1 価の単原子陽イオン・陰イオンから成るハロゲン化アルカリ塩に着目した。それら塩の溶解現象における陽イオン・陰イオンの熱力学的安定性の観点から、溶解度の規則性を明らかにした。

Experimental

ハロゲン化アルカリ塩“MaX”（ここで、Ma はアルカリ金属元素で X はハロゲン元素を表している）の 293 K における溶解度を調査した¹⁾。また、R. D. Shannon および C. T. Prewitt らが定めた結晶半径の値を用いて、ハロゲン化アルカリ塩の陽イオン・陰イオン半径比“R_i”を式(1)より算出した²⁾。

$$R_i = \frac{r_+}{r_-} \quad \cdots (1)$$

ここで、r₊とr₋はそれぞれ陽イオンと陰イオンの半

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@***

*** = outlook.jp

径を表している。

R_i と溶解度 “ D ” の関係性を評価した。

エンタルピー “ H ”、エントロピー “ S ” およびギブス自由エネルギー “ G ”

文献(3)を参考にして、本研究において物質が溶解する場所を“系”と定義した。エンタルピー “ H ” は系が持つ熱エネルギーである。系を取り囲むまわりを周囲とし、熱エネルギーが移動できる周囲を“熱的周囲”と定義した。等圧条件下において、熱的周囲が系から熱エネルギーを受け取ると H は減少し、系が熱的周囲から熱エネルギーを受け取ると H は増加する。特に等圧条件下であれば可逆過程の場合、正反応と逆反応の熱エネルギーが相殺されるため、エンタルピー変化 “ ΔH ” は 0 となる。

エントロピー “ S ” は、化学反応において、その反応が自発的に進むかどうか、あるいは自発的に進んだ結果として平衡状態になったまま元に戻らないかを定量的に取り扱う指標である。ただし、可逆過程のエントロピー変化 “ ΔS ” のみでは、反応の進む方向までは決定できない。

ギブス自由エネルギー “ G ” はエンタルピー H とエントロピー S を用いて式(1)として定義される。ここで、 T は絶対温度である。

$$G \equiv H - TS \quad \cdots(1)$$

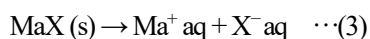
一定温度、一定圧力において、ギブス自由エネルギー変化 “ ΔG ” は式 (2) で表される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \cdots(2)$$

この ΔG は、化学反応が自発的に進むかどうかを表す指標である。 $\Delta G < 0$ であれば、正反応が自発的に進行し、 $\Delta G > 0$ であると、逆反応が自発的に進行する。 $\Delta G = 0$ の場合、正反応と逆反応が起こってはいるが、見かけ上反応が停止した平衡状態を表している。

格子エンタルピー “ ΔH_{lat} ”、水和エンタルピー “ ΔH_{hyd} ”、水和エントロピー “ ΔS_{hyd} ”

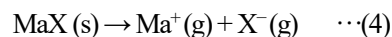
ハロゲン化アルカリ塩 “ MaX ” が溶解したときの化学反応式は式(3)で表現される。



ここで、(s) は固体状態を表す。

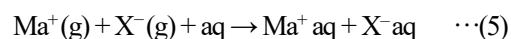
式(3)で表現される溶解現象における化学反応は、2段階で起こると考えられる。

MaX のイオン結晶において、絶対零度における結晶格子を形成する陽イオン・陰イオンの相互作用がなくなるまで引き離されたときのエンタルピー変化は、格子エンタルピー “ ΔH_{lat} ” と呼ばれる。この相互作用がなくなるまで引き離される反応は式(4)で表される。



ここで、(g) は気体状態を表している。

気体状態のイオンが水分子に取り囲まれ水和したときの化学反応は式(5)で表現される。式(5)の反応におけるエンタルピーおよびエントロピー変化は、それぞれ水和エンタルピー “ ΔH_{hyd} ”、水和エントロピー “ ΔS_{hyd} ” と定義される。



ここで、式(4)に示したハロゲン化アルカリ塩の格子エンタルピー “ ΔH_{lat} ”、式(5)に示したハロゲン化アルカリ塩を構成する陽イオンと陰イオンの水和エンタルピー “ ΔH_{hyd} ” および水和エントロピー “ ΔS_{hyd} ” を用い⁴⁾、ギブス自由エネルギー “ ΔG ” を算出した。

Results and Discussion

ΔH_{lat} と $\frac{1}{r_+ + r_-}$ および ΔH_{hyd} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ との関係

イオン結晶の格子エンタルピー “ ΔH_{lat} ” を推定できる式にボルン・マイヤー式があり、式(6)で表される。

$$\Delta H_{\text{lat}} = -\frac{N_A Z_+ Z_- e^2 \alpha}{4\pi \epsilon_0 (r_+ + r_-)} \left(1 - \frac{d^*}{r_+ + r_-} \right) \quad \cdots(6)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 Z_+ は陽イオンの電荷、 Z_- は陰イオンの電荷、 e は電気素量、 α はマーデルング定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 d^* は定数(典型的な値は 34.5 pm)である。ボルン・マイヤー式は短距離でのイオン間反発を表すために用いられる²⁾。図2に、 ΔH_{lat} の計算値およびボルン・マイヤー式より算出した ΔH_{lat} の推定値と、陽・陰イオンの中心間距離 “ $r_+ + r_-$ ” との関係を示した。 ΔH_{lat} の推定値および計算値はそれぞれ、実線および青丸で示した。図2から、 ΔH_{lat} の推定値は、 ΔH_{lat} の計算値を高い精度で再現できた。さらに、参考文献(2)より ΔH_{lat} は陽・陰イオンの中心間距離の逆比 “ $\frac{1}{r_+ + r_-}$ ” と相関関係があり、 ΔH_{hyd} は陽・陰イオン半径の逆比の和 “ $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ ” と相関関係があると書かれていた。

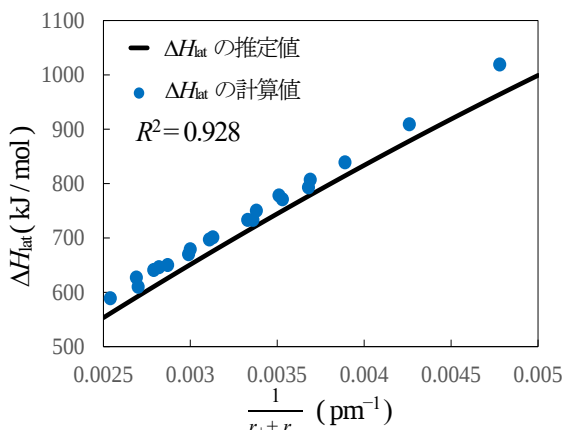


図 2 $\frac{1}{r_+ + r_-}$ と ΔH_{lat} との関係

図 3 および図 4 にそれぞれ、 ΔH_{lat} と $\frac{1}{r_+ + r_-}$ および ΔH_{hyd} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ との関係を示した。図 3 および図 4 の決定係数“ R^2 ”がそれぞれ 0.997 および 0.978 であり、ともに極めて精度の高い直線関係が確認できた。したがって、 ΔH_{lat} と $\frac{1}{r_+ + r_-}$ および ΔH_{hyd} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ とには強い相関関係があることがわかった。

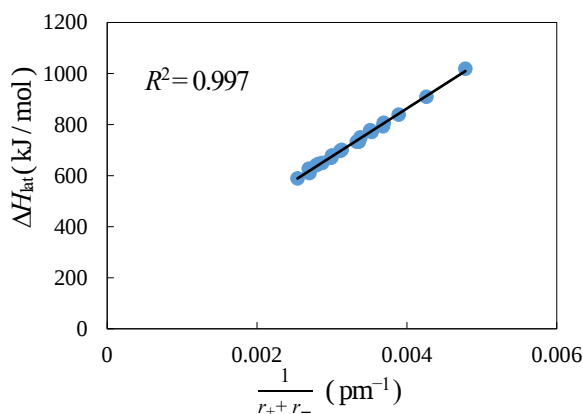


図 3 $\frac{1}{r_+ + r_-}$ と ΔH_{lat} との関係

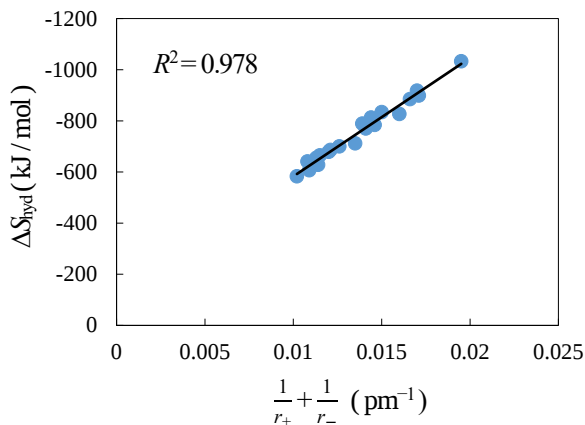


図 4 $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と ΔH_{hyd} との関係

ΔS_{lat} と $\frac{1}{r_+ + r_-}$ および ΔS_{hyd} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ との関係

図 3 より、 ΔH_{lat} と $\frac{1}{r_+ + r_-}$ には比例関係があることが示された。そこで、電離に伴うエントロピー変化とイオン半径の相関関係を評価するため、格子エントロピー“ ΔS_{lat} ”を新たに導入した。 ΔS_{lat} は、参考文献(4)にある陽イオン、陰イオン、およびハロゲン化アルカリ塩“MaX”の標準モルエントロピー S° から式(7)として定義した。

$$\Delta S_{\text{lat}} = \text{Ma}^+ \text{と } \text{X}^- \text{の } S^\circ \text{の和} - \text{MaX の } S^\circ \quad \cdots(7)$$

図 5 に、格子エントロピー“ ΔS_{lat} ”と陽・陰イオンの中心間距離の逆比“ $\frac{1}{r_+ + r_-}$ ”との関係を示した。ただし、参考文献(4)より算出できたのは、KF、KCl、および CsCl の 3 種類のみであった。図 5 より、 R^2 が 0.994 であることから、 ΔS_{lat} と $\frac{1}{r_+ + r_-}$ とは比例関係があるこ

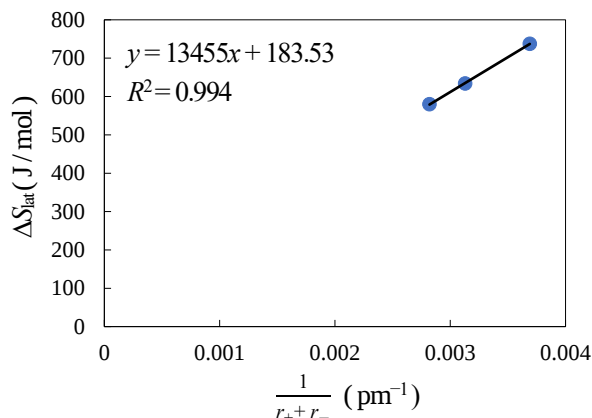


図 5 $\frac{1}{r_+ + r_-}$ と ΔS_{lat} との関係

とが示された。ここで、図 5 の近似直線 $y = 13455x + 183.53$ から、内挿値および外挿値を算出し、それらを報告されていない MaX の ΔS_{lat} の推定値とした。

図 4 より、水和に関するエンタルピー変化 ΔH_{hyd} は $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と相関関係が示された。そこで、水和に関するエントロピー変化“ ΔS_{hyd} ”と陽・陰イオン半径の逆比の和“ $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ ”との関係を評価し、その結果を図 6 に示した。図 6 の決定係数 R^2 が 0.922 であり、 ΔH_{hyd} と同様に、 ΔS_{hyd} も $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と比例関係にあることが新たにわかった。したがって、エンタルピーと同様に、エントロピーにおいても、電離に伴う現象“lat”は陽・陰イオンの中心間距離の逆比“ $\frac{1}{r_+ + r_-}$ ”、および水和に伴う現象“hyd”は陽・陰イオン半径の逆比の和“ $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ ”と強い相関関係があることがわかった。

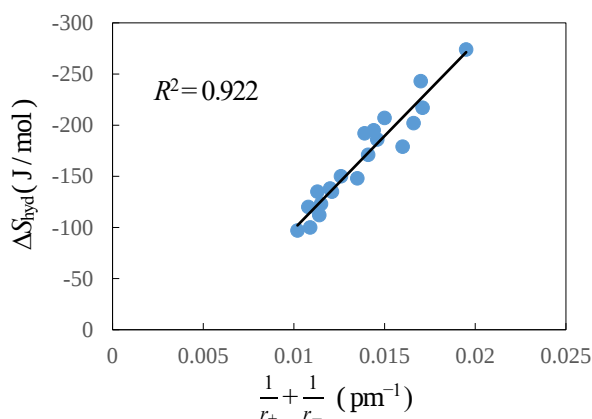


図 6 $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と ΔS_{hyd} との関係

格子ギブス自由エネルギー “ ΔG_{lat} ”、水和ギブス自由エネルギー “ ΔG_{hyd} ”、および溶解ギブス自由エネルギー “ ΔG_{sol} ” と陽・陰イオン半径との関係

ハロゲン化アルカリ塩 “ MaX ” が水に溶解するという現象が自発的に進むかどうかを評価するために溶解ギブス自由エネルギー “ ΔG_{sol} ” を新たに導入した。

溶解現象において、溶解する MaX のエンタルピーおよびエントロピー変化をそれぞれ、“ ΔH_{sol} ” および “ ΔS_{sol} ”、そしてその熱的周囲のエンタルピーおよびエントロピー変化をそれぞれ、“ ΔH_{sur} ” および “ ΔS_{sur} ” と定義した。溶解現象において、式(8)で示した熱量保存則が成り立つ。

$$\Delta H_{\text{sol}} = -\Delta H_{\text{sur}} \quad \cdots(8)$$

現実的に溶解現象が起こる系は等圧過程であるため、式(9)が成立する。

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{\Delta H_{\text{sur}}}{T} \quad \cdots(9)$$

ここで、 T は溶解現象が起こっている系の絶対温度である。式(2)、式(8)および式(9)より、溶解現象におけるギブス自由エネルギーの変化を溶解ギブス自由エネルギー “ ΔG_{sol} ” と定義し、それを式(10)で表現した。

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{sol}} &= \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}} \\ &= -T\Delta S_{\text{sur}} - T\Delta S_{\text{sol}} \\ &= -T(\Delta S_{\text{sur}} + \Delta S_{\text{sol}}) \quad \cdots(10) \end{aligned}$$

溶解現象が起こっている系とその熱的周囲において熱量は保存されるので、エントロピー増大則が成り立ち、式(11)が成立する。

$$\Delta S_{\text{sur}} + \Delta S_{\text{sol}} > 0 \quad \cdots(11)$$

式(11)より、溶解現象が起こっている系の ΔG_{sol} は負となる。したがって、 ΔG_{sol} は反応の自発性を表現しており、それは溶質の溶け易さ溶け難さを表している。

イオン結晶において、絶対零度における結晶格子を形成する陽イオン・陰イオンの相互作用がなくなるまで引き離されたときのギブス自由エネルギーの変化を格子ギブス自由エネルギー “ ΔG_{lat} ” と定義した。また、気体状態のイオンが水分子に取り囲まれ水和したときのギブス自由エネルギー変化は水和ギブス自由エネルギー “ ΔG_{hyd} ” と定義される。それら ΔG_{lat} と ΔG_{hyd} は、式(2)より算出した。

溶解現象は式(4)と式(5)に示したように 2 段階に分けて考えられるため、溶解ギブス自由エネルギー ΔG_{sol} は、 ΔG_{lat} と ΔG_{hyd} の和として式(12)で表現される。

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{sol}} &= \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}} \\ &= (\Delta H_{\text{lat}} + \Delta H_{\text{hyd}}) - T(\Delta S_{\text{lat}} + \Delta S_{\text{hyd}}) \\ &= \Delta G_{\text{lat}} + \Delta G_{\text{hyd}} \quad \cdots(12) \end{aligned}$$

図 7 に、 MaX の格子ギブス自由エネルギー ΔG_{lat} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ との関係を示した。ただし、図 5 の近似直線から得られる ΔS_{lat} の推定値および、参考文献(4)の S° の値を用い式(7)から算出した ΔS_{lat} の計算値から式(2)よりそれぞれ、 ΔG_{lat} の推定値（緑丸）および、 ΔG_{lat} の計算値（青丸）を算出した。図 7 より、近似直線の決定係数 R^2 が 0.997 であり、 ΔG_{lat} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ は比例の関係になることが分かった。したがって、推定値、計算値に関わらず、 ΔG_{lat} は $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と強い相関関係があることが示された。

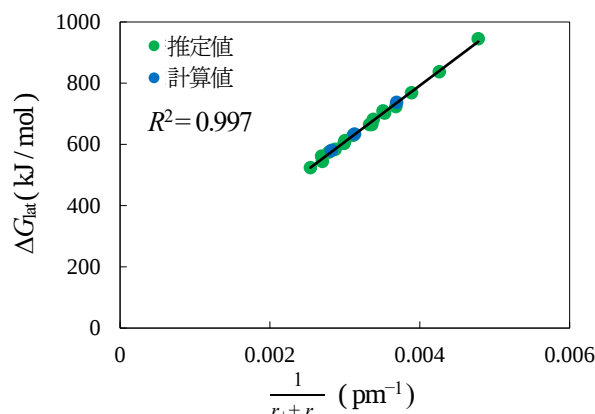


図 7 $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と ΔG_{lat} との関係

図 8 に、 MaX の水和ギブス自由エネルギー ΔG_{hyd} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ との関係を示した。ここで、 ΔG_{hyd} は参考文献(4)から得られた ΔH_{hyd} と ΔS_{hyd} の値を用い、式(2)か

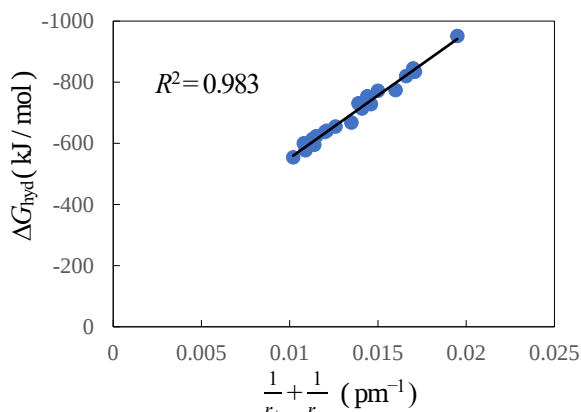


図 8 $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と ΔG_{hyd} との関係

ら算出した。図 8 より、近似直線の決定係数 R^2 が 0.983 であり、 ΔG_{hyd} と $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ とは比例関係になることが分かった。したがって、電離現象“lat”および水和現象“hyd”に伴うエネルギー変化はそれぞれ、イオン中心間距離の逆比“ $\frac{1}{r_+ + r_-}$ ”および陽・陰イオン半径の逆比の和“ $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ ”に強い相関関係があることがわかった。

図 7 より、 ΔG_{lat} は $\frac{1}{r_+ + r_-}$ と強い相関関係があることが示された。ここで、陽イオンと陰イオンの中心間距離 $r_+ + r_-$ を r とする。 ΔG_{lat} と $\frac{1}{r}$ における傾きを a 、切片を b とすると、 ΔG_{lat} は式(13)で表現される。

$$\Delta G_{\text{lat}} = \frac{a}{r} + b \quad \cdots(13)$$

図 8 より、 ΔG_{hyd} は $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ と強い相関関係 $\Delta G_{\text{hyd}} \propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ が示された。ここで、 $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} = \frac{r_+ + r_-}{r_+ r_-}$ より、 $\frac{r_+ + r_-}{r_+ r_-}$ の分子・分母にそれぞれ $\frac{r_+ + r_-}{r_-^2}$ をかけると、 $\frac{r_+ + r_-}{r_+ r_-} = \frac{\left(\frac{r_+ + r_-}{r_-}\right)^2}{r_+ (r_+ + r_-)}$ となる。 $R_i = \frac{r_+}{r_-}$ とすると、 $\frac{\left(\frac{r_+ + r_-}{r_-}\right)^2}{r_+ (r_+ + r_-)} = \frac{(R_i + 1)^2}{R_i r}$ となり、 $\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} = \frac{(R_i + 1)^2}{R_i r}$ のため $\Delta G_{\text{hyd}} \propto \frac{(R_i + 1)^2}{R_i r}$ となる。 ΔG_{hyd} と $\frac{(R_i + 1)^2}{R_i r}$ の相関関係における傾きを c 、切片を d とすると、 ΔG_{hyd} は式(14)で表現される。

$$\Delta G_{\text{hyd}} = \frac{c(R_i + 1)^2}{R_i r} + d \quad \cdots(14)$$

ここで、 ΔG_{hyd} は $\frac{(R_i + 1)^2}{R_i r}$ と負の相関関係があるため、比例定数 $c < 0$ となる。

したがって、式(12)、式(13)、および式(14)より、 ΔG_{sol} は式(15)で表現される。

$$\Delta G_{\text{sol}} = \frac{a}{r} + b + \frac{c(R_i + 1)^2}{R_i r} + d \quad \cdots(15)$$

したがって、溶解ギブス自由エネルギー“ ΔG_{sol} ”と陽イオン・陰イオン半径比 R_i および陽イオン・陰イオンの中心間距離 r との関係を明らかにできた。

溶解ギブス自由エネルギー ΔG_{sol} と溶解度 D との関係

図 9 に、溶解ギブス自由エネルギー ΔG_{sol} と溶解度 D の関係を示した。ここでの近似直線は、 $\Delta G_{\text{sol}} = 0$ で熱平衡が成り立ち、溶解度が 0 になると考えられることから切片の値を 0 とした。図 9 に示した近似直線の決

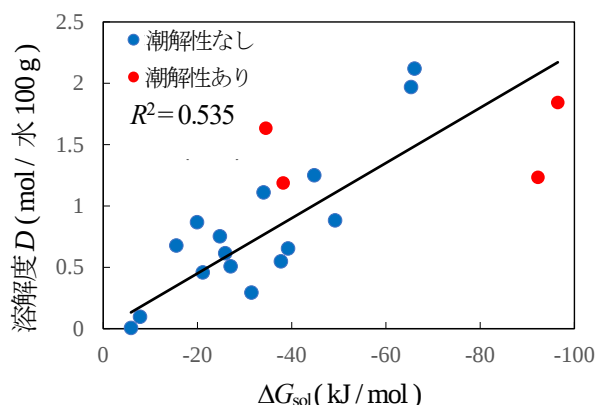


図 9 ΔG_{sol} と溶解度 D との関係

定係数 R^2 が 0.535 であり、新たに導入した ΔG_{sol} と溶解度とに大まかであるが相関関係が示唆された。

“潮解”とは固体の物質が空気中の水分を吸収する現象である。イオン結晶に空気中の水が付着し、付着した水分子が多く集まると、イオン結晶を構成するイオンが電離する。したがって、潮解性を有するイオン結晶であるハロゲン化アルカリ塩 MaX の場合、溶解現象における電離してから水和するという過程に潮解という過程が含まれてしまう。そこで、潮解性のある MaX の ΔG_{sol} を除いた溶解ギブス自由エネルギー ΔG_{sol}

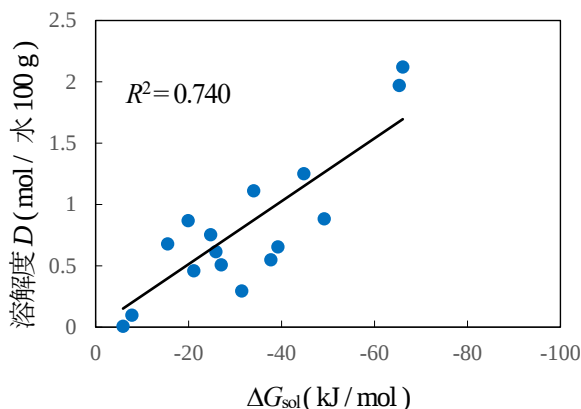


図 10 ΔG_{sol} と溶解度 D との関係

と溶解度の関係を図 10 に示した。その結果として、近似直線の決定係数 R^2 は 0.740 と、図 9 に示した 0.535 から大きく改善され、 ΔG_{sol} と溶解度 D には負の相関関係があることが新たにわかった。 ΔG_{sol} は溶解現象が自発変化であるかどうかを表す。したがって、 ΔG_{sol} は溶解現象を評価できる指標となることが示唆された。

陽・陰イオン半径と溶解度“ D ”との関係

図 11 に、ハロゲン化アルカリ塩“ MaX ”のイオン半径比“ R_i ”と溶解度 D との関係を示した。図 11 から、陰イオンであるハロゲンの種類が変わっても、大まかにイオン半径比が 1 付近で MaX の溶解度が極小値を取ることがわかった。また、陽イオン・陰イオン

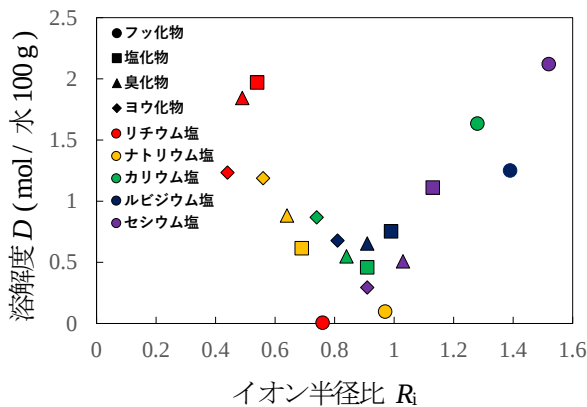


図 11 ハロゲン化アルカリ塩 MaX のイオン半径比 R_i と溶解度 D との関係

半径比 R_i が 1 から遠ざかるにつれて、溶解度は大きくなる傾向があることも示された。さらに式(15)より、 ΔG_{sol} はイオン半径の関数として表現されることもわかった。したがって、ハロゲン化アルカリ塩 MaX の溶解度 D は陽・陰イオン半径と深く関係があることが分かった。

図 10 より $D \propto \Delta G_{\text{sol}}$ が示された。 ΔG_{sol} は式(15)で表現されるため、溶解度 D と溶解ギブス自由エネルギー $-\Delta G_{\text{sol}}$ において、傾きを e とすると、溶解度 D は式(16)で表現される。

$$D = e \left\{ \frac{a}{r} + b + \frac{c(R_i + 1)^2}{R_i r} + d \right\} \\ = \frac{e}{r} \left\{ a + \frac{c(R_i + 1)^2}{R_i} \right\} + e(b + d) \quad \cdots (16)$$

ここで図 10 より、 ΔG_{sol} と D には負の相関関係があるため、比例定数 $e < 0$ となる。

図 12 に、式 (16) から得られた溶解度 D と陽イオン・陰イオン半径比 R_i および陽イオン・陰イオンの中心間距離 r との関係を示した。横軸は R_i 、奥行きは r 、縦軸は D を表している。ここで、式(16)は $D > 0$ と

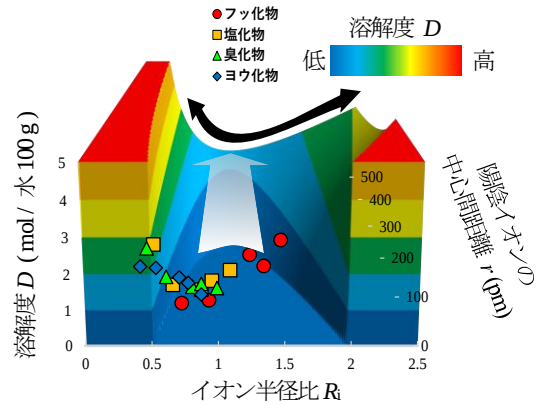


図 12 溶解度 D と陽イオン・陰イオン半径比 R_i および 陽陰イオンの中心間距離 r との関係

る範囲のみ成立する。図 12 より、 D と R_i は、 $R_i = 1$ において極小値を取るような曲線を示すことが示唆された。そこで、式(16)を R_i で偏微分すると式(17)で表現される。

$$\frac{\partial D}{\partial R_i} = \frac{ce}{r} \times \frac{R_i^2 - 1}{R_i^2} \quad \cdots (17)$$

ここで $\frac{ce}{r} > 0$ であるため、陽イオン・陰イオン半径比 $R_i = 1$ において接線の傾きが 0 となり、溶解度が極小値となる。したがって、式(17)は図 11 に示した $R_i = 1$ 付近で D が極小をとる曲線となる依存性を再現できた。この結果から、式(16)が大まかではあるが溶解度を推定する式として表現できることが示された。

さらに、図 12 から $R_i = 1$ 付近において、陽イオン・陰イオン中心間距離 r の値が大きくなると溶解度 D は大きくなり、 R_i が 1 から遠ざかる点において、 r 値が大きくなると溶解度 D は小さくなることが分かった。また、式 (16) について、 r で偏微分すると、式(18)で表現される。

$$\frac{\partial D}{\partial r} = -e \left\{ a + \frac{c(R_i + 1)^2}{R_i} \right\} \times \frac{1}{r^2} \quad \cdots (18)$$

式(18)より、 D は極値を持たず、単調増加または単調減少することが示された。したがって、ハロゲン化アルカリ塩の溶解度は、その結晶を構成する陽・陰イオンの半径比、および陽・陰イオンの半径の和と深く関係があることが明らかとなった。

Conclusions

物質の溶解現象が、物質のどのような性質により引き起こされるのかを明らかにするため、結晶構造が単純で、1 価の単原子イオンから成るハロゲン化アルカリ塩に着目し、その溶解時におけるイオンの安定性の観

点から評価した。その結果として、ハロゲン化アルカリ塩の溶解度は、その結晶を構成する陽・陰イオンの半径比、および陽・陰イオンの半径の和と深く関係があることを明らかにできた。

したがって本研究より、物質の溶解度は、物質を構成する原子、イオンおよび分子の半径と深く関係することが示唆された。

References

- 1) ウィキペディアの URL <https://ja.wikipedia.org/>
- 2) シュライバー・アトキンス 無機化学(上) 第6版, 東京化学同人 (2016).
- 3) バーロー 物理化学(上) 東京化学同人 (1990).
- 4) 化学便覧 基礎編 改訂6版, 日本化学会 (2021).
- 5) 京都大学 第一章 熱力学の復習の URL
<https://ocw.kyoto-u.ac.jp/wp-content/uploads/2021/04/f35dd60798417f9772eefe375766add7.pdf>