

# 溶解

溶解のしくみ……………極性のある原子団（親水基）のまわりに、水分子が水和することにより溶解という現象が起きる。

極性のある原子団（親水基） …………… -OH(アルコール性水酸基,ヒドロキシル基), -COOH(カルボキシル基), -CHO(アルデヒド基), -NH<sub>2</sub>(アミノ基), >C=O(ケトン基), (イオン)など

単原子イオンを原子団とするのには、無理があるがイオンをもっとも極性が強い物質と考え（ ）付けて、極性のある原子団に加えている。

◎水には無極性物質が溶けない。

極性の強い水分子どうしが結びついて、無極性の物質を寄せつけない。

無極性物質…………… 親油基（＝疎水基）を有する物質。油脂,石油,ベンゼン,エーテルなど

親油基（＝疎水基）…………… CとHだけの炭化水素鎖や≡C－O－C≡(エーテル結合)など

注) ……エーテル結合の部分には、弱い極性がある。よって、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>などは水溶性ではないが、水に少し溶ける。(例:20℃でジエチルエーテルは水に約6%溶ける)

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ジエチルエーテル(エトキシエタン)の溶解度6.9 g/100 mL (20 ℃)  
エトキシ基(ethoxy group) …… -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O- )  
エタン…………… CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> ( C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> )

◎極性溶媒（水,アルコール）には、極性物質（親水基を有する物質）が溶ける。

水和イオンや水和した分子は水の中に分散していくことができる。

◎無極性溶媒には、無極性物質（油脂,石油,ベンゼン,エーテルなど）が溶ける。

無極性分子どうしでは、分子間で及ぼしあう力が弱いので混ざりやすい。

# 電解質と非電解質

電解質…………… 水の中で電離し、イオンに分かれる物質。

酸、塩基は電解質。イオン結合性物質（塩など）で水に溶けるものは電解質。

非電解質…………… 水の中で電離しない物質。

水に溶けても炭素化合物の多くは非電解質（共有結合性が強い）ため。

水和しているだけで、イオンにはなっていないので非電解質である。

物質によって、水に溶解するときに発熱するものと吸熱するものがある。

例) 硝酸カリウム(固体)は吸熱である。

Q: 硝酸カリウムKNO<sub>3</sub>が水に溶けているときの溶解状態は、溶ける前の状態に比べ、不安定（エネルギー的に高い状態）である。それなのに、なぜ溶解が起こるのか？。

A: 硝酸カリウムの溶解は吸熱反応だが、水和イオンとなったときの乱雑さの増大が大きく、その結果自発変化としての溶解が起こる。

硝酸カリウムのような塩が水に 溶ける溶解反応は、自発的な吸熱反応としてよく知られている。

この吸熱反応は分子やイオンの分布のひろがり(乱れ)や解離に関係している。これは、その系のエントロピー（乱雑さ）の増大として計測される。

吸熱反応の場合、熱エネルギーを外部から吸収しなければならず、エネルギー的に見れば逆方向の反応（起こりにくい反応）である。

しかし、エントロピー（乱雑さ）の値が十分に大きければ、自発変化も起こりえる。溶解に伴うこのエントロピー（乱雑さ）の増大、つまり、イオンなどの粒子が元の状態より一層バラバラになることが、塩が自発的に水にとける場合において、必ず必要な条件となる。

水酸化ナトリウム(固体)の場合は、①と②を併せて考える必要がある。

無水水酸化ナトリウムが含水結晶になる。(発熱反応) ……………①

水酸化ナトリウム含水結晶の溶解。(吸熱反応) ……………②

①と②を併せると、発熱である。

溶解において、吸熱の場合は、お湯によく溶ける。発熱の場合は、冷水によく溶ける。

# アルコール

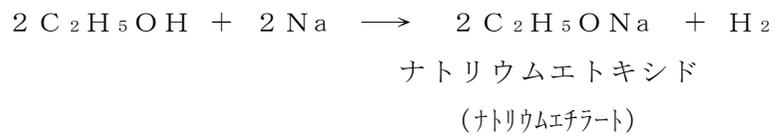


アルコールの呼び方: 炭化水素名の語尾にオール (-o1) をつける。

性質 { 低級アルコール…… C の数が少ない…… 液体 …… 水に可溶  
 高級アルコール…… C の数が多い …… 固体 …… 水に不溶

高級アルコール…… C の数 6 以上のアルコールの総称

- -OH は親水性
- -OH は電離しない  $\rightleftharpoons$  中性
- 金属ナトリウム・カリウムと反応し  $H_2$  を発生する。



## ● -OH の数による分類 (アルコールの価数…… 1 分子中の -OH の数)

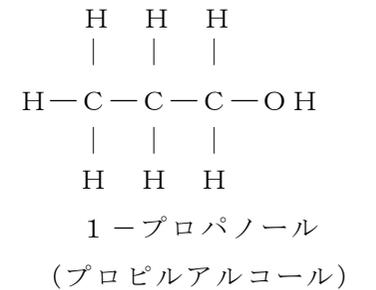
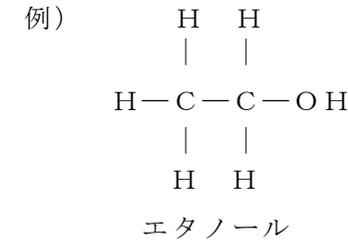
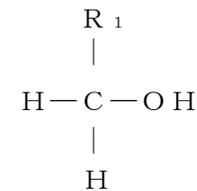
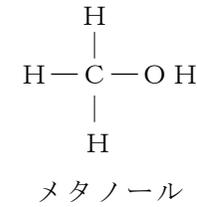
- 一価アルコール (-OH が 1 個)  $CH_3OH$   $C_2H_5OH$
- 二価アルコール (-OH が 2 個)  $C_2H_4(OH)_2$  エチレングリコール
- 三価アルコール (-OH が 3 個)  $C_3H_5(OH)_3$  グリセリン

エチレングリコールの正式名称は、1,2-エタンジオール

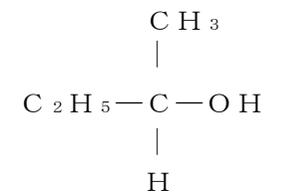
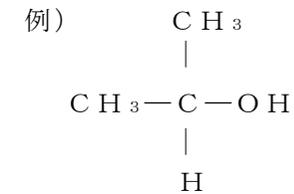
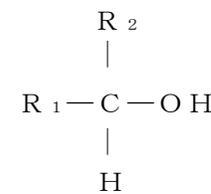
グリセリンの正式名称は、1,2,3-プロパントリオール

## ● -OH の結合している C 原子につく C の数による分類

- 第一級アルコール (0 ~ 1 個の C 原子と結合)



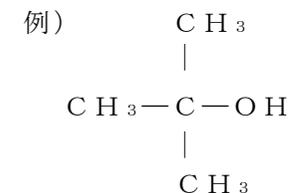
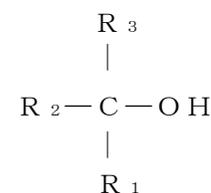
- 第二級アルコール (2 個の C 原子と結合)



2-プロパノール  
(イソプロピルアルコール)

2-ブタノール  
(第二ブチルアルコール)

- 第三級アルコール (3 個の C 原子と結合)



2-メチル, 2-プロパノール  
(第三ブチルアルコール)



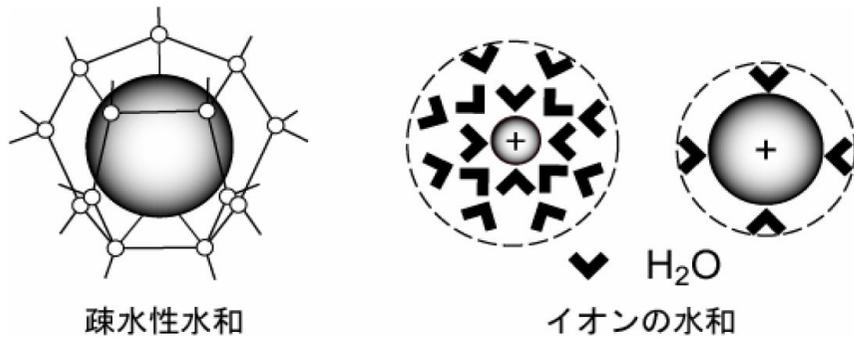
① 分子を二重、三重に水分子が取り囲んでいる。

(当然、第一水和圏の水分子の方が、第二水和圏の水分子より、溶質分子中の極性のある原子団と強く結びついている。)

② 液体の水は、水分子間を結ぶ水素結合が無秩序な網目状に三次元的に広がった構造(水素結合網)を持つ。この無秩序な水素結合網が、氷の秩序構造へと変わる。

③ 水分子はクラスターを形成する。水分子は、かご構造(ケージ)を形成する。

④ 疎水性水和：疎水性分子のまわりの水分子が水素結合を強化して取り囲む、すなわち、かご構造の形成による水和である。



水和 [hydration]

水溶液の中で、溶質の分子またはイオンがその周りにいくつかの水分子を引き付け、一つの分子集団をつくる現象。溶媒和の一種で、分子またはイオンと水分子との間の化学反応、または化学結合によって集まった場合には、とくに水化ということもある。

溶媒和

一般に水和の場合には結合する水分子の数が一定でないことが多い。陽イオンの水和は、イオンの電荷が大きく、イオン半径の小さいほど著しい。多くの金属塩類水溶液の中では、金属イオンが溶けているように表すことが多いが、実際には裸のイオンが存在するわけではなく、水分子の水和したイオンとして存在する。

たとえばFe<sup>2+</sup>は、水溶液中では[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>のようなアクアイオン、Na<sup>+</sup>はNa(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>のような水和イオンとなり、これらがその周りの水分子との相互作用によって溶液中に分散した状態になっている。

ほかの分子の場合でも同様で、水に溶解しているときは、かならず水分子の水和によって分散している。

水に物質を溶かしたら、体積が減りました。どうして？

体積減少について

「体積減少」は次の二通りある。

- 1) 水に物質を加えたとき、元の体積より減少する。
- 2) 水に物質を加えたとき、溶かす前の体積(水と加えた物質の合計の体積)が、溶かしたときに減少する。

2)については、多くの物質で見られる。

例えば、塩化ナトリウム、エタノールなどが代表的である。

『1) 水に物質を加えたとき、元の体積より減少する。』の理由

例えば、硫酸マグネシウムを大量の水に溶かすと、体積が減少することが知られている。これは金属イオンが水に入ると、(水素結合により)隙間の多い構造をもつ水の状態が、金属イオンの周辺で水和により変化するためである。マグネシウムイオンの場合には、直接接触している水分子(第一水和圏の水分子)は6個で、どの水分子も酸素原子を金属イオンの方に向けて相互作用している。また、その周辺には約12個の水分子(第二水和圏の水分子)が第一水和圏の水分子と水素結合(第一水和圏の水分子の水素原子と、第二水和圏の水分子の酸素原子との間の水素結合)して存在している。金属イオンの周辺のこのような水の状態では、純水中の水の状態に比べて、水分子の密度が高くなっている。

即ち、金属イオン周辺で、体積当たりの水分子数が多くなっているため、水の体積減少をもたらすことになる。

金属イオン自身の体積による体積増加はあるが、金属イオンの体積は一般に小さいこと、マグネシウムイオンなどでは水和による水の体積減少の効果が大きい(金属イオンの電荷が大きいほど水和は強く、この効果は大きくなる)ことから、全体としてマグネシウムイオンが水に入ることにより体積減少が起こる。硫酸イオンは金属イオンとは異なり、イオン自身の体積が大きく、これが水和による水の体積減少の効果を上回るため、硫酸イオンが水に入ったときには水の体積は増大する。実際には、マグネシウムイオンによる体積減少の効果が硫酸イオンによる体積増大の効果を上回るため、硫酸マグネシウムが水に溶けると水の体積が減少することになる。

ナトリウムイオンは、マグネシウムイオンより少し体積が大きいこと、電荷が2価でなく、1価であるため水和が相対的に弱いことから、水に入ったとき体積減少効果はあるが、マグネシウムイオンほどではない。従って、塩化ナトリウムなどでは、陰イオンの体積増大効果がナトリウムイオンの体積減少効果を上回るため、水に溶けることにより体積が減少することはない。しかし、水酸化ナトリウムでは、水酸化物イオンの体積が小さいことと、その水和が塩化物イオンなどに比べて強いことから、水酸化物イオンが水に入ることによる体積増大は僅かであるため、ナトリウムイオンによる体積減少効果が上回る。このため、水酸化ナトリウムが水に溶けると、元の水の体積は減少することになる。

