

# エントロピーがもたらす 水への溶け易さと溶け難さ

## 1 非極性分子を水に溶かす

本特集で神山、油谷は、シクロデキストリンの包摂現象やタンパク質の構造安定化に、疎水性水和、すなわち溶質の周りに水が構造化してしまうことが強く関与していることを紹介している。

前のコラムで示されたように、自然は宇宙（系+外界）のエントロピーを増大させる方向に進む。それは系のギブズエネルギー変化として $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ で表される。化学物質を水に溶かすときも例外ではない。非極性の炭化水素分子を溶かそうとするときは、溶解熱 $\Delta H$ はほとんどゼロであるが、エントロピー変化 $\Delta S$ が大きな負の値になることによって、水に溶けることが阻まれていることが分かる（神山論文表1）。

$\Delta S$ が大きな負であることは、非極性分子の周りの水が秩序化、構造化していることを示し、これが疎水性水和という描像の根拠となっている。ただし、これらの熱力学量変化は、非極性分子からなる液体から水へ分子を移すときの値であり、元あった液体状態を基準にしている。したがって、 $\Delta H$ がほとんどゼロと言っても、水と非極性分子との相互作用が無いわけではなく、非極性分子間の相互作用と同程度の大きさであることを意味する。

## 2 塩を水に溶かす

次に2種類の塩 NaCl（食塩）と CaF<sub>2</sub>（螢石）を水に溶かすことを考えてみよう。どちらも水溶液中では、電離してイオン状態になる。それぞれを1モルずつ水に溶かすときの熱力学量を表1に示す。

NaClの $\Delta G$ は負であるのに対して、CaF<sub>2</sub>は大

表1 塩の水への溶解 (25°C)

	NaCl	CaF <sub>2</sub>
$\Delta G/ \text{kJ mol}^{-1}$	-9.00	56.1
$\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$	3.88	11.5
$\Delta S/ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	43.2	-150

きな正の値になっている。 $\Delta G$ の符号から、NaClは水に溶け易いが、CaF<sub>2</sub>はほとんど溶けない。一方、どちらの塩も溶解熱 $\Delta H$ は正（吸熱）で、これは塩が水に溶けるときに、結晶の強いイオン間結合を切断せねばならないからである。

2つの塩で顕著に違っているのは、エントロピー変化 $\Delta S$ で、逆符号になっている。そもそもどちらの塩も結晶状態では、イオンが規則的に配列しているのだから、エントロピーは最小になっている。これが水にとけると、イオンはバラバラになって水溶液中に分散することになるのだから、エントロピーは増大してしかるべきである。NaClの場合はまさにそのようなになっている。

ところがCaF<sub>2</sub>はそれに反している。実は上の思考では、水の存在を忘れていたことに気づく。塩を溶かす前、水分子は自由に向きを変えて運動している。しかし、塩を溶かすと強い静電的相互作用によって、イオンの周りに極性分子の水分子は配向することになる。2価イオンCa<sup>2+</sup>と小さいF<sup>-</sup>イオンへの配向は、Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>イオンへの配向より強い。すなわち、CaF<sub>2</sub>は、イオンと水分子の強い結合が水を秩序化、構造化し、エントロピーの減少をもたらすので、水に溶けることを阻まれていたのである。

（長野八久：大阪大学、生物熱力学）