1C1

水溶液中の溶質イオンの力の場の下での分別

木越邦彦
（学習院大学　理学部）

海水中の塩類の濃度が、もし海水が静止状態を保っていたとしてどのように深さと共に変化するかについて興味ある論説がScience(1974)183,157に出たことがありますが、最近では農工大の橋谷教授が重力場で予想外に大きい塩類濃度の差が上下に出現することを溶液化学シンポジウム（１９９１）で報告しています。私は重力場の中での統計力学的現象では熱力学第二法則が成立しない場合があることの一例となることを期待してこの実験を試みました。

力の場で引き起こされる水溶液中の塩の濃度変化の測定は、図１に示した2.6mm間隔で陽イオン交換膜（セレミオンCMT）で仕切られた過塩素酸鉛の溶液（.01M/L)を満たした円筒を用い、長さの方向に力を加えた時の濃淡電池の起電力の変化の測定で行った。円筒の両端の電極は鉛板で、電極の位置は力のポテンシャルの等しい所にくるように塩橋で複数（４本）の円筒を繋いで測定を行った。円筒内の2.6mmの薄いセルの厚さ方向に力の場で濃度差ができるときの緩和時間は約15分で１時間でほぼ平衡となる。イオン交換膜の両面の濃度差による濃淡電池の電位差は、重ねられたそれぞれのセルの電位が加えられて円筒の両端にでることになる。円筒の上下にでるこの電位は、イオン交換膜がないときに力の場で生じる濃度差による濃淡電池の電位差に等しいはずである。もちろんイオン交換膜で仕切ってなければ、平衡に達する時間は距離の２乗に比例するので、170日が緩和時間となるので測定は不可能に近い。第２図に円筒を横向きにしてセルの厚さ方向に濃度差のできない状態に放置したものを直立させて円筒の縦方向に重力をかけたときの電極の起電力の時間変化およびその逆に円筒を水平にした時の変化を示してある。測定された力に場による起電力の変化と濃度変化の関係は、濃淡電池の起電力 Eは濃度差をΔCとすると、

$$E = (RT/nF)\ln((C+\Delta C)/C) = 13\Delta C\ \mathrm{mV}$$

で与えられることになる。即ち１μVの起電力が 1/13‰ の濃度変化に相当する。 従って $Pb(ClO_4)_2$の .01 M/L の溶液で約３０cmの上下差で２‰の濃度差を測定したことになる。遠心力をかけたときは重力のときの1/2以下となり明確に両者に差があると考えられる。

Fractionation of solute ions in aqueous solution under the force field.

K.Kigoshi (Faculty of Sci.Gakushuin University)