

Mesurements of Fractionations of Solute Ions in Aqueous Solution Under the Gravitational Force Field.

Faculty of Science, Gakushuin University

KIGOSHI, Kunihiro

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、どのように深さとともに変化するかについては、Science(1974)183,157に、重力ポテンシャルによるイオンの化学ポテンシャルの差で、ごく僅か上下に濃度差がおりうることが示されています。最近、農工大の橋谷教授が、重力場の下で塩類溶液の上下に、この種の予想を越える大きな濃度差が出現することをこの溶液化学シンポジウムで報告しています。エントロピー極大の状態が、考えている孤立系の平行状態に相当すると考えるとき、重力場の中の系が孤立系である条件に重心の位置が一定であることが必要ではないかと私は考えています。この考えに基づくと、平衡状態で温度が不均一となる可能性が出たり、いろいろ予想外の現象が起こる可能性が考えられます。橋谷教授の見いだした現象がこの種のものの一例となることを期待して確認のための実験を行った結果を報告します。

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、濃淡電池の起電力としても測定することができます。起電力が塩の濃度で変化する様子は、図1に示した簡単な装置で見ることができます。図1の上部の鉛電極の所に蒸留水を加えセルの中に濃度差をつくったとき、2つの電極間に起電力を生じ、電極間の溶液のイオンの濃度が均一になるにつれて図2に示した様に変化をする。この変化の緩和時間は、電極間の距離の二乗に比例しイオンの拡散速度に逆比例することを容易に検証することが出来る。

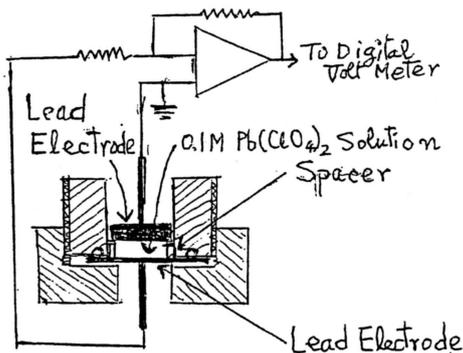


Fig 1

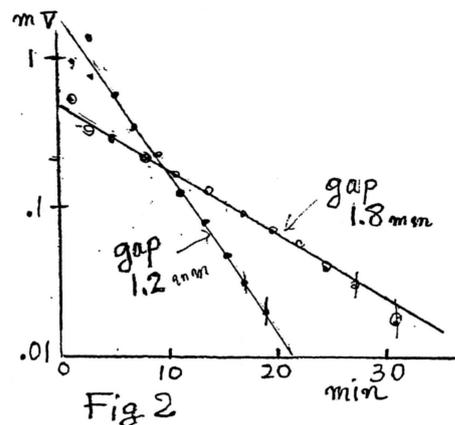


Fig 2

実際に、重力により濃度が変わるのを測定するために用いた装置は、図3に示したように、四本の合成樹脂のcolumnで構成されている。各columnは、直径20mm長さ100mmで0.1 M/Lの $Pb(ClO_4)_2$ 溶液が充填されている。溶液は、イオン交換膜で厚さ2.6mmの水平方向に薄いセルに分割され、それぞれのcolumnは36個のセルの重ね合わせたものとなっている。重力により一個のセルの上下に濃度差が出来る時、セルの隔壁となっているイオン交換膜
重力による分別、重力場と電解質、イオン交換膜、浸透圧による輸送

の上面と下面が異なった濃度の溶液に接するため、上面と下面の間に濃淡電池の起電力と同様の起電力 δE ボルト

$$(1) \quad \delta E = (RT/nF) \log[(C+\delta C)/C] = 13(\delta C/C) \text{ mV}$$

が発生する。ここで、Rは気体定数、Tは温度、nはイオンの価数、Fはファラデー定数、logは自然対数、Cは陽イオンのモル濃度、 δC は一つのセルの上下の濃度差である。

一つのcolumnは36個のセルがシリーズに電氣的に結合して重ね合わせてあるのでcolumnの上下には $\Delta E = 36\delta E$ の電位差がでることになる。この ΔE は (1)式の δC の代わりに $\Delta C = 36\delta C$ を代入した値に相当する。即ち一本のcolumnの上下に、 $36 \times 2.6 \text{ mm}$ の垂直距離で平衡状態で期待される濃度差 ΔC に相当する濃淡電池の起電力と同じ電位差が出ることになる。四本のcolumnの上下にでるこの電位差は塩橋でシリーズに連結され、これらの電位差の和が図3に示した二つの鉛電極で測定される。二つの鉛電極はポテンシャルエネルギーの差による電位差の発生がないように、同一水平面上にくるように配置してある。この装置で測定した電位差は、平衡状態で $9.4 \times 4 = 38 \text{ cm}$ の上下の差で生じる濃度差に相当する電位差と考えることが出来る。

四本のcolumnを水平として放置した後、直立にしたとき二つの鉛電極間の電位差の変化を測定した結果を図4に示してある。測定された変化は、columnを水平の位置にもどし再び直立とすることにより何回も再現することが出来る。この変化の緩和時間はセルの厚さから予想される20分に一致し、測定された電位差はセル内の溶液の濃度の変動に基づくものであることを示している。垂直方向に38cmの距離がある所での濃度差 ΔC による起電力が測定された $25 \mu\text{V}$ とすれば、(1)式から $\Delta C/C$ は 1.9×10^{-3} となり、1cmあたり 5×10^{-5} となる。もし、溶液内でイオンの重量 M による分別が g を重力加速度、h を垂直方向の距離として $(C+\Delta C)/C = \exp(Mgh/RT)$ で起こるとすれば、 $m=200, h=1 \text{ cm}$ として、 $\Delta C/C = 8 \times 10^{-6}/1 \text{ cm}$ となり、この実験で測定された分別は異常に大きいことになる。

この異常に大きい分別が実際にあるとすれば、力の場のある所での平衡状態に関する考察に重要な材料を与えることになる。自然現象としては、直接測定し得るほどの濃度差を生じるには長時間攪拌のない状態が続く必要があるので出現するとは考えられないが、植物の細胞のように狭い空間では、緩和時間が極端に短くなり、浸透圧による水の輸送に重要な役割をしている可能性がある。

