

目 次

まえがき	大滝仁志	i	
1 溶液化学の展望	田中信行, 大滝仁志	1	
1 水の構造とイオンの水和	1	6 酸化と還元	7
2 電解質溶液とイオン対の生成	2	7 電解質の溶存状態	8
3 溶液内における金属錯体の平衡	3	8 非水溶媒	10
4 配位子置換反応	5	9 溶媒和電子	11
5 酸と塩基	6	10 溶液化学における今後の問題点	11
2 液体および溶液の統計力学	荒川 泓	13	
1 はじめに	13	3.1 Mean Spherical Model (MSM) 近似	22
2 液体の分布関数の理論 (I)	14	3.2 Mode Expansion (MEX) 法と δ -Ordering 法	23
2.1 相関関数と Ornstein-Zernike の方程式	14	3.3 摂動論(Barker-Henderson 理論)	24
2.2 Hyper-netted Chain 方程式と Percus-Yevick 方程式	17	4 Scaled Particle Theory (SPT)	26
2.3 剛体球分子系に対する PY 方程式の解析	18	5 液体論における cell method の新しい動向	28
2.4 数値計算による諸理論の比較	19	6 溶液の統計力学の新しい発展	29
3 液体の分布関数の理論 (II)	22	文 献	32
3 水と水溶液の構造	荒川 泓	35	
1 はじめに	35	2.4 液体論の新たな発展と水の液体構造	41
2 水の液体構造	36	3 水溶液におけるイオン-水間相互作用	45
2.1 水の物性と液体構造	36	4 水溶液における疎水相互作用	49
2.2 Mixture Model(含 Interstitial Model)	37	文 献	53
2.3 Continuum Model	40		
4 液体混合物の臨界状態	増田 勇三	55	
1 はじめに	55	2.2 密度相関関数と構造因子	57
2 静的臨界現象とスケーリング則	56	2.3 熱力学量の温度発散と臨界指数の関係	58
2.1 臨界点の定義	56	2.4 スケーリング則の説明	59

3 動的臨界現象と輸送係数の温度発散 ... 60	3.3.2 Kadanoff-Swift の改良点と欠点 (1968)..... 64
3.1 臨界点近くの粘性挙動..... 60	3.3.3 川崎の修正 (1972) 66
3.2 動的構造因子と動的スケーリング則..... 61	3.4 電解質臨界水溶液の測定値..... 66
3.3 モード結合の理論..... 63	文 献..... 67
3.3.1 Fixman の提案と矛盾 (1962) 63	
5 電解質溶液の熱力学玉虫伶太, 橋谷卓成... 69	
1 Gibbs エネルギーと化学ポテンシャル..... 69	4.1 電解質の溶解と水和..... 79
1.1 標準エネルギーと混合のエネルギー..... 69	4.2 水和のエンタルピー..... 80
1.2 混合の化学ポテンシャルと組成との関係..... 70	4.3 水和のエントロピー..... 81
理想系/非理想系/基準系	4.4 イオンの水和の熱力学..... 81
1.3 非理想性の尺度..... 71	Born の度/イオンの溶媒和とエントロピー/イオンの溶媒和エンタルピー
過剰化学ポテンシャル/浸透係数	
1.4 電解質の化学ポテンシャル..... 72	5 水和数の決定法 83
2 電解質の過剰化学ポテンシャル 72	5.1 移動度..... 83
2.1 非理想性の原因..... 72	5.2 エントロピー..... 83
2.2 Debye-Hückel 型相互作用 73	5.3 圧縮率..... 84
2.3 特異的相互作用による過剰化学ポテンシャル..... 73	5.4 密度, みかけのモル体積..... 84
2.4 溶媒和の影響..... 74	6 電解質水溶液の性質と水和 84
2.5 イオン会合の影響..... 75	6.1 電解質水溶液におけるイオンの水和と活量..... 84
3 イオン会合の熱力学..... 76	6.2 きわめて高い濃度の電解質溶液における溶媒和と平衡..... 85
3.1 イオン会合の静電理論..... 76	6.3 塩化ナトリウム水溶液中における水の自己拡散..... 86
3.2 実験結果と理論との比較..... 78	7 電解質溶液に関する問題点 86
溶媒効果/温度効果	文 献..... 87
4 水和の熱力学 79	
6 電解質溶液の統計力学野村浩康, 宮原 豊... 89	
1 はじめに 89	ry.....108
2 D-H 理論とその修正 90	5.1 Charged Hard Sphere に対する MSM 積分方程式の厳密解.....108
3 クラスタ展開法の理論 (Mayer の電解質溶液論)..... 96	5.2 Mode Expansion Theory.....109
S_i の計算/ S_{cy} の計算	6 1972 年以降の電解質溶液論の動向111
4 積分方程式の理論 (Primitive Model)101	7 非平衡系の統計力学の電解質溶液への応用113
5 電解質溶液論における Mean Spherical Model と Mode Expansion The-	文 献.....116
7 電解質溶液の構造化学大滝仁志, 前田益伸...119	
1 はじめに119	3 電解質溶液の構造121
2 X線回折法による溶液の構造解析120	3.1 水.....121

3.2 水和イオン	123
3.2.1 イオンの水和と水の構造変化	123
3.2.2 イオンの水和数と水分子の立体配置	124
アルカリ金属イオン/アルカリ土類金属イオン/二価第一遷移金属イオン/ハロゲン化物イオン/硝酸イオン, 過塩素酸イオン, 硫酸イオン	
3.2.3 水和水分子の配向	126
3.2.4 第二水和殻	126
3.3 ハロゲン錯体	127

Fe(III)錯体/Co(II)錯体/Cu(II)錯体/Zn(II)錯体/Cd(II)錯体/Hg(II)錯体/Au(III)錯体/Pt(IV)錯体/Pt(II)錯体	
3.4 金属イオンの加水分解生成物	129
Mo(VI) イオン / Sn(II) イオン / Hg(II) イオン / Pb(II) イオン / Bi(III) イオン / Th(IV) イオン / U(IV)イオン / U(VI)イオン	
文献	133

8 電解質溶液の分光化学

山寺秀雄, 山崎 昶

1 はじめに	135
2 紫外・可視・近赤外吸収スペクトル	136
2.1 希ガス型電子配置をもつイオンの吸収スペクトル	136
2.2 18 電子殻および (18+2) 電子殻をもつイオンの吸収スペクトル	137
2.3 ランタノイドイオンの吸収スペクトル	138
2.4 不完全 d 殻をもつ遷移金属イオンの吸収スペクトル	139
2.5 イオン間相互作用がある場合の吸収スペクトル	140

2.6 多種のイオンを含む溶液の吸収スペクトル	141
3 振動回転スペクトル	141
3.1 赤外線吸収スペクトル	142
3.2 ラマンスペクトル	144
4 NMR (核磁気共鳴)	146
4.1 プロトンの NMR	146
4.2 プロトン以外の核の NMR	148
文献	149

9 非水溶媒中のイオンの挙動

田中元治, 松浦二郎, 冨永敬弘, 山本 学, 山本勇麓

1 化学反応に対する溶媒効果	151
1.1 溶液中の化学反応	151
1.2 各種溶媒の物性と溶媒和パラメーター	152
1.3 イオンの溶媒和	152
1.3.1 イオンの溶媒和の静電理論 Born 式/Garrick の静電モデル	152
1.3.2 金属/金属イオン系の酸化還元電位	154
1.4 溶媒パラメーター	155
1.4.1 溶解パラメーター	155
1.4.2 受容体の溶媒和エンタルピー	155
1.4.3 光学的な尺度	156
1.4.4 反応速度による尺度	156
2 イオンの自由エネルギーと溶媒和	157

2.1 溶媒間移行自由エネルギー	157
2.2 溶媒間移行自由エネルギーの求め方	158
2.2.1 無関係電位基準の選択	159
2.2.2 修正 Born 式の適用	159
2.2.3 液間電位を無視する方法	161
2.2.4 溶解度積から求める方法	161
2.3 溶媒和エンタルピー	162
2.4 Walden 積と Stockes 半径	164
3 イオンの溶媒和と溶媒構造	166
3.1 電気伝導度によるイオン会合と溶媒和	166
3.2 粘度およびモル体積による溶媒和と溶媒構造	175
文献	185

10 生体中の水の構造と役割

上林 恒

1 生体高分子の水和	192
------------	-----

2 生体中の水の構造と性質	195
---------------	-----

2.1 構造モデル.....195	3.2 生体反応との関係.....201
2.2 水の性質.....198	4 物質移動203
3 水の役割200	文 献.....205
3.1 酵素の活性との関係.....200	
11 地球化学における水の役割—国 雅巳...207	
1 はじめに207	3.2.2 バリウムのサイクル.....215
2 ケイ酸塩岩石の水による分解208	4 海洋における沈殿過程.....216
2.1 火成岩の鉱物組成.....208	4.1 海水中の主成分の沈殿.....216
2.2 風化に対する実験的アプローチ.....209	4.1.1 二酸化炭素のサイクル.....216
2.3 地下水の化学組成との対比.....210	4.1.2 アルミノケイ酸塩の再構成.....217
3 海水の化学212	4.2 間隙水の化学組成.....218
3.1 海水の化学組成.....212	4.3 海水の蒸発による塩の析出.....219
3.2 海水中における元素の行動.....214	5 おわりに221
3.2.1 滞留時間.....214	文 献.....221
Abstract223	