



Title	会合性溶液の混合熱
Author(s)	田村, 和弘
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1575">https://hdl.handle.net/11094/1575</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	田	村	かず	弘
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7602	号	
学位授与の日付	昭和	62年	3月	20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	会合性溶液の混合熱			
論文審査委員	(主査) 教 授 片山 俊			
	(副査) 教 授 榎田 栄一	教 授 今中 利信	助教授 新田 友茂	

### 論文内容の要旨

本研究で取り上げたアルコールおよびアセトニトリルは、分子間会合を起こしており、これらの成分を含む溶液の性質は、理想溶液のそれとは著しく異っている。そのため溶液の性質を利用して行っている混合物の分離、精製においては、混合溶液の平衡関係やエンタルピー変化などの熱力学的特性値を正確に知る必要がある。

そこで本論文では、混合溶液の熱力学特性値の一つである混合熱を実験面、理論面から扱った。さらに、平衡性値である気液、液々平衡データに対しても既存のデータを用いて解析を試みた。本論文はこれらの結果をまとめたもので、5章から構成されている。

第1章ではアセトニトリルやアルコールを含む2成分系溶液の混合熱、さらには報告例の少ない3成分系溶液の混合熱を測定し、精度の良い混合熱データを提出した。第2章以降では、アセトニトリル、アルコールを含む溶液の混合熱や過剰Gibbs自由エネルギーデータを利用し、さらに分光学的データや核磁気共鳴スペクトルデータが利用できる場合には、これらから得られる分子間会合についての情報を生かし、アセトニトリル、アルコールを含む溶液の熱力学的特性値を表現した。アセトニトリルに対してはLorimerとJonesの、アルコールに対してはStokesの会合様式を基にし、さらに2成分系パラメータのみを用いて、3成分系の混合熱、相平衡データを定量的に精度良く表す目的から会合後の物理的相互作用を表す項にNRTL式を用いた会合溶液モデルを提出した。そしてその適用性について、1. アセトニトリルを含む場合、2. アルコールを含む場合、3. アルコールとアセトニトリルを含む場合に分けて適用し、会合溶液モデルの展開を試みた。そして混合熱に対してこの会合溶液モデルの適用性を明らかにした。さらに、混合熱に対して適用性が明らかになった会合溶液モデルをアルコール、アセト

ニトリルを含む気液、液々平衡データに適用して、その有用性を明らかにした。

### 論文の審査結果の要旨

本研究は混合溶液の熱力学的特性値の1つである混合熱に着目し、アルコールおよびアセトニトリルを含む溶液の混合熱を、実験と理論の両面より扱ったものである。

混合熱の測定としては等温連続希釈型カロリメータを使用し、会合性成分であるアルコールおよびアセトニトリルを含む溶液を中心、2成分系混合熱13系およびこれらを構成成分とする3成分系混合熱12系について精度の高いデータをえている。

混合熱の解析としては化学的寄与と物理的寄与からなる会合溶液モデルを提出し、ニトリルおよびアルコールについて環状会合、鎖状会合などの様式と会合定数を導入し、場合によっては異種分子間会合も考えて、2成分系および3成分系混合熱データの良好な表現に成功している。

さらにまた、混合熱データの解析に用いた会合モデルと会合定数をアルコールやアセトニトリルを含む溶液の気液平衡、液々平衡の文献データに適用して、その解析にも成功している。

これらの研究成果は会合性溶液の基礎研究として数多くの新しい知見を与えており、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。よって本論文は博士論文の価値あるものと認める。