



Title	会合性溶液の気液平衡
Author(s)	佐々, 嘉正
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31094">https://hdl.handle.net/11094/31094</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

[40]

氏名・(本籍)	佐 々 嘉 正
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 1 0 5 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	会合性溶液の気液平衡
論文審査委員	(主査) 教 授 片 山 俊 (副査) 教 授 大 竹 伝 雄 教 授 寺 西 士 一 郎 教 授 伊 藤 龍 象 教 授 樺 田 栄 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、気液平衡を支配する因子を理解、解明することを目的に、従来、十分に解析されていなかった会合性溶液をとりあげ、その気液平衡を研究したものであり、序論、本文 3 章、および結論より構成されている。

序論では、既往の研究の問題点を要約するとともに、本研究の目的、意義を明らかにした。

第 1 章では、アルコール溶液の熱力学的性質を赤外スペクトルデータに基づき会合溶液理論により検討した。アルコールの自己会合定数、およびアルコールと活性溶媒間の会合定数とを、赤外スペクトルの測定から決め、これらの値をもとに、アルコール～非極性溶媒およびアルコール～活性溶媒 2 成分系の活量係数を、Flory 型の会合溶液理論により計算し、気液平衡データから得られる値と比較考察した。その結果、このような分光学的データが、アルコール溶液の気液平衡の非理想性に対する因子の推算に役立つことを明らかにした。

第 2 章では、水素結合性溶液の熱力学的性質を、Barker の準結晶格子模型によって取り扱った。活性なプロトンの NMR 化学シフトの濃度依存性から、水素結合をおこすような接触対間の交換エネルギーを求め、この値から、各溶液の活量係数を計算し、気液平衡データから得られる値と比較した。その結果、溶液の非理想性を支配する因子が、水素結合にあると考えられる系に対しては、良い一致が得られ、これらの考え方の有効なことを確認した。

第 3 章では、代表的な非プロトン性極性溶媒であり、会合性液体であることが知られているジメチルスルホキシド (DMSO) をとりあげ、DMSO を含む 10 種 (第 2 成分としては、アセトン、テトラヒドロフラン、エチルアセテート、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、および、エチレンイミン) の 2 成分系定温気液平衡を 25°~45°C の温度範囲で、全圧法によって測定した。得られた全圧対、液相組成から、種々の方法により、気相組成、

液相活量係数、ギブス過剰自由エネルギーを計算し、各方法による結果を比較、検討した。また、求めた平衡データに及ぼすDMSOと第2成分との間の分子間相互作用の影響を検討し、いくつかの新しい知見を得た。

結論では、以上3章で得られた成果を総括した。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、工業的に問題の多い会合性溶液の気液平衡について、理論、実験の両面より研究を行なった結果をまとめたものである。

著者は、まず、現在着目されている会合溶液論およびBarkerの準結晶格子模型に基づき、赤外、NMRスペクトルデータを用いて、会合性溶液の気液平衡を解析している。その結果から、このような分光学的情報が、溶液の非理想性の解明に役立つことを明らかにしている。これらの取り扱いは、これまでほとんどなされておらず、新しい研究方法の提案にもつながるものと考えられる。

次に、ジメチルスルホキシドを含む10種の2成分系気液平衡を全圧法によって測定し、いくつかの有用な知見を得ている。これらの系統的な豊富な平衡データは、会合性溶液の性質の理解を助けるとともに、工学的な基礎データとして価値あるものである。

以上の成果は、気液平衡の研究の進歩に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。