

Title	PHENOMENOLOGICAL TREATMENT of ONE-DIMENSIONAL MULTICOMPONENT CLASSICAL FLUID MODELS APPLIED to OSMOTIC PRESSURE of a SOLUTION
Author(s)	高野, 武彦
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37763
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	高野武彦
博士の専攻名称	博士（工学）
学位記番号	第 10052 号
学位授与年月日	平成 4 年 2 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	PHENOMENOLOGICAL TREATMENT of ONE-DIMENSIONAL MULTICOMPONENT CLASSICAL FLUID MODELS APPLIED to OSMOTIC PRESSURE of a SOLUTION (溶液の浸透圧に応用した 1 次元多成分古典液体モデルの現象論的取り扱い)
論文審査委員	(主査) 教授 池田 和義 (副査) 教授 興地 斐男 教授 飯田 孝道 教授 中島 信一

論文内容の要旨

1 次元多成分古典液体の 2 つのモデルを提案し、それらの分配関数を厳密に計算し、得られた結果を溶液の浸透圧の計算に応用した。

第 1 のモデル (モデル A) として i 成分と j 成分の粒子間の相互作用ポテンシャルが直径 σ のハードコア斥力と $-2 a_{ij}/L$ (L は系の長さ, $L \rightarrow \infty$ とする) の引力部分を持つとした 1 次元多成分系のモデルを提案し、この系の分配関数及び熱力学関数を厳密に計算し、その性質について考察した。状態方程式としてファンデルワールス方程式の多成分系への拡張形が得られた。また混合エントロピー、2 成分気液共存系に対するラウールの法則からのずれ、希薄溶液に対して成立する方程式について考察した。

第 2 のモデル (モデル B) として i 成分と j 成分の粒子間の相互作用ポテンシャルが直径 σ のハードコア斥力と $-\gamma a_{ij} \exp(-\gamma R)$ (R は粒子間距離, $\gamma \rightarrow 0$ とする) の引力部分を持つ 1 次元多成分系のモデルを提案し、この系の分配関数および熱力学関数を厳密に計算した。すなわち我々は Kac モデルを多成分系に拡張した。得られた状態方程式及び他の熱力学関数はモデル A に対して得られたものと一致した。

モデル A に対して得られた結果を用いて 1 次元多成分系の浸透圧について考察した。成分 1 を溶媒、成分 2 以下を溶質とし、溶液が半透膜 (溶媒分子は自由に通過するが、溶質分子は通過できない膜) を隔てて純溶媒と接している場合生ずる浸透圧を、溶質のモル分率 C_i (i 成分の溶質分子数と溶液の全分子数との比)、溶液の 1 分子あたりの体積及び系の温度が既知であるとして計算した。 $x (= \sum_{i=2} C_i)$ 及び z (C_i を含む量) に関する浸透圧の展開式が、1 次 (ファント・ホフの法則) から始まり 6 次まで得られた。

前の場合と同一の系において、溶液及び純溶媒の体積、溶質の分子数、溶媒の全分子数及び系の温度が既知であるとしたときの浸透圧を計算した。比モル濃度 d_i (i 成分の溶質の溶液中の密度と全系の密度との比) は既知量となり、 $y = \sum_{i=2}^z d_i$ 及び z に関する浸透圧の展開式が 4 次まで得られた。また平衡に達するまでに溶液中に流入する溶媒の分子数を得ることができた。

最後に溶液が非常に大きな純溶媒槽に浸された場合の浸透圧を計算した。浸透圧の y 及び z に関する展開式が 4 次まで得られた。更に平衡に達するまでに溶液中に流入する溶媒の分子数も得られた。

論文審査の結果の要旨

本論文は 1 次元多成分古典液体の 2 種のモデルを提出し、それらの状態方程式を厳密に求め、更にこの方程式を溶液の浸透圧の計算に応用したものであり、主な成果は次のとおりである。

- (1) モデル A として粒子間の相互作用ポテンシャルが剛芯と無限に長い微小な強さの引力部分とから成る 1 次元多成分系を考え、統計力学の分配関数の厳密な計算により、状態方程式を求め、その結果、ファン・デル・ワールスの方程式を多成分系に拡張している。このモデルは引力部分が分子場のポテンシャルに対応するので、次元によらない性格をもち、したがって結果の式は実在の 3 次元系に近似的に適用できる。
- (2) モデル B として粒子間の相互作用ポテンシャルが剛芯と指数関数的に減衰する微小な強さの引力部分とから成る 1 次元多成分系を考え、この系について厳密な状態方程式を求め、モデル A と同じ結果を得ている。モデル A とモデル B のポテンシャルは微視的には異なるが、その違いが巨視的性質に現れないという知見を得ている。
- (3) 上に得た状態方程式を用いて溶液の浸透圧について調べている。第 1 成分を溶媒とし、第 2 成分以下を溶質とし、溶媒分子のみを通す半透膜を隔てて溶液が純溶媒と接している場合に生ずる浸透圧を、溶質のモル分率と溶液の比体積と温度とから求め、更に、比較的希薄な溶液について浸透圧をモル分率で展開した式を得ている。この展開式は極端に希薄な場合のファント・ホフの法則を第 1 項として 6 次まで近似を高めた有用な式である。限りなく近似を高め得る漸化式も得ている。
- (4) 上と同じ系について、溶液と純溶媒の体積、溶質の分子数、溶媒の全分子数及び系の温度を既知として浸透圧を求め、比モル濃度を用いた展開式を 4 次まで求め、平衡に達するまでに溶液中に流入する溶媒の分子数が計算できるような式を導いている。
- (5) 半透膜で包まれた溶液が非常に大きな純溶媒槽に浸されている場合の浸透圧を計算している。

以上により、本論文は、多成分系の熱力学的性質の研究に役立つ状態方程式を導き、更にそれを応用して浸透圧の式を求め、在来のファント・ホフの理論より非常に進んだ成果を得たものである。生物学、材料工学などで浸透圧の役割が重要であるから、これらの領域における本論文の有用性は極めて高く、本論文が工学、特に応用物理学に寄与するところは大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。