

Title	Studies on Anomalies in the Third Derivatives of Gibbs Energy in Aqueous Solutions of Organic Compounds
Author(s)	吉田, 康
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52300
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (吉田 康)

論文題名

Studies on Anomalies in the Third Derivatives
of Gibbs Energy in Aqueous Solutions of Organic Compounds
(有機化合物の水溶液におけるギブズエネルギーの3次微分量の異常に関する研究)

論文内容の要旨

液体の水は他の物質とは異なる特異的な性質をもつが、依然として謎は多く残されている。そこで、私は幾つかの有機化合物の水溶液系に対して過剰ギブズエネルギー、 G^E の3次微分量に相当する熱力学量を求めた。

まず、25 °Cにおけるテトラヒドロフラン (THF) 水溶液に対して G^E の3次微分量である $f_{THF-THF}^E$, $T S_{THF-THF}^E$, $V_{THF-THF}^E$, $^S \delta_{THF}$ を求めた。 $f_{THF-THF}^E$ は、ポーランドのPeter Westh教授の元にあるTAM-2277 Thermal Activity Monitor を用いて測定した f_{THF} を濃度微分することにより求めた。 $T S_{THF-THF}^E$ は、まず今回のために作製した蒸気圧測定装置から μ^E_{THF} を求め、それと f_{THF} から得られた $T S_{THF}^E$ を微分することにより求めた。 $V_{THF-THF}^E$ は、OSAMU KIYOHARA. et.al., *Can. J. Chem.*, 56, 2803-2808(1987)に掲載されているデータ (V^E) を2回濃度微分することによって求めた。 $^S \delta_{THF}$ は今回のために作製したの圧縮熱測定装置 (Fig. 1) によって実験的に測定された。

$f_{THF-THF}^E$, $T S_{THF-THF}^E$ は $x_B = 0.02$ に頂点をもつゆるやかなピーク型の異常を示したが、 $V_{THF-THF}^E$, $^S \delta_{THF}$ は約 $x_B = 0.05$ に頂点を持つピーク型の異常があり、さらに $x_B = 0.02$ では屈曲型の異常が見られた。2-ブトキシエタノールやグリセロールのような疎水性の炭素鎖が長い物や親水基が多いものでは、異なる3次微分量でも温度が同じであれば同じ濃度で異常が見られたのだが、THF水溶液では $f_{THF-THF}^E$, $T S_{THF-THF}^E$ で見られたピークは $V_{THF-THF}^E$, $^S \delta_{THF}$ より低い濃度に表れている。これに似たような傾向がメタノール水溶液でも見られている。よって、THF水溶液でもメタノールと同じような親水度を持っていると考えられる。

2-ブトキシエタノールとグリセロール水溶液に対しても $^S \delta_B$ を測定した。2-ブトキシエタノール水溶液はピーク型の異常を示し、温度が上昇するにつれてピークの高さと濃度は低くなった。グリセロール水溶液は濃度が上がるにつれて $^S \delta_B$ は下降していったが、 $^S \delta_B$ の濃度微分量である $^S \delta_{B-B}$ を求めると、ステップ型の異常が見られた。ステップは温度が上がるにつれて濃度が低い方へ移動していった。2ブトキシエタノール水溶液のピークの頂点、グリセロール水溶液のステップの始まりの濃度とその温度の関係性は、他の3次微分量で得られたデータと一致しており、一つの曲線を描く。その曲線を $x_B = 0$ まで外挿すると、温度は60-80 °Cへ到達する。

この結果を純水の3次微分量と比較するため、純水の圧縮率の圧力微分量を求めた。圧縮率の圧力微分量は濃度が濃くなるにつれて上昇していくが、より詳しい情報を得るためさらに圧力で微分し圧縮率の圧力の2次微分量を求めた。この微分量では、ステップ型の異常が表れた。圧力と温度の関係をみると、ステップの中央のデータ点から形成される曲線の低温への外挿がIh型とIII型の氷と液体の水の3重点に到達する。すなわち、綺麗に構築された水素結合ネットワークが崩壊する温度・圧力とステップ型の異常が関係があり、ステップは水溶液中の系全体に広がる水素結合ネットワークが壊れる境界であると考えられる。ステップの初めでは水素結合ネットワークが壊れ始める温度であるが、常圧 (0.1 MPa) まで外挿すると60-70 °Cに到達する。これは水溶液の3次微分量から求められた値と一致する。

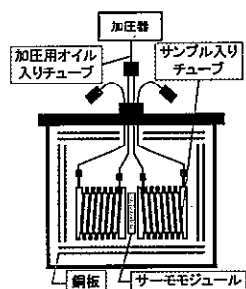


Fig. 1. 微分的圧縮熱測定装置の概要.

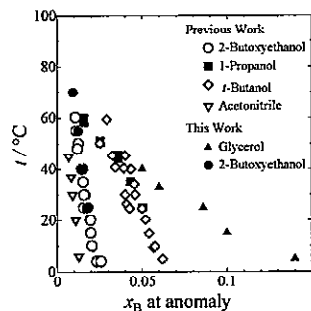


Fig. 2. 水溶液 3 次微分量に表れる異常の濃度と温度の関係性.

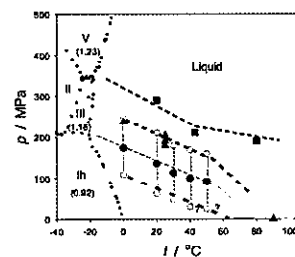


Fig. 2. 水の 4 次微分量に表れる異常の圧力と温度の関係性.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (吉 田 康)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	中 野 元 裕
	副 査	教 授	中 澤 康 浩
	副 査	教 授	藤 原 敏 道

論文審査の結果の要旨

「水」は地上に遍在する物質として古くから研究者の興味を引き続けてきたが、その物性がいわゆる単純液体とは一線を画する、異常なものであることが現今ではコンセンサスを得ている。例えば、その密度は 4℃付近で極大をとり、その圧縮率は 46.5℃で極小となる、また熱容量は 36℃で極大をもつ等、温度に対して単調ではない挙動を示す。近年では液体-液体相転移の可能性も示唆され、その構造と物性はますます関心を集めている。吉田康氏の手になる本論文「有機化合物の水溶液におけるギブズエネルギーの 3 次微分量の異常に関する研究」は、この室温付近における水の異常性を、有機分子を溶かし込んだ希薄水溶液の熱力学量をもつ異常に着目し、それが溶液濃度ゼロの極限で接続されるものと捉えて、水溶液のギブズエネルギー 3 次微分量を実験的に追求した、極めて意欲的な研究である。

エーレンフェストは純物質の相転移を数学的特異点として分類するにあたり、ギブズエネルギーの何次の微分に不連続が顕れるかに着目した。1 次微分量であるモルエントロピーやモル体積に不連続をもつ 1 次相転移では相分離した 2 相が共存する。2 次微分量であるモル熱容量や等温圧縮率に不連続をもつ 2 次相転移では転移点で何らかの秩序が消失し、相の対称性が上昇する。さらに高次の相転移も同様に定義されるが、現実には 3 次以上の相転移は実験的に確認が難しく、形式的な分類にとどまる。一方、純物質から溶液のような混合物に目を移せば組成変数による微分が可能になるため、より高階の微係数を利用しやすくなり、そこから新たな情報を引き出すことが期待される。吉田氏は本論文中で、混合熱の濃度滴定から求めた過剰モルエンタルピーの濃度差分、溶液の蒸気圧から求めた過剰化学ポテンシャルの濃度差分、示差圧縮熱測定から求めた圧縮率の濃度依存性、の三種の物理量を実験的に決定し、水-テトラヒドロフラン二成分系に対して種々のギブズエネルギー 3 次微分量を導出することに成功した。ことに後二者の実験にあたって、その測定を可能とする溶液蒸気圧測定装置および示差型圧縮熱測定装置を独自に考案・製作し、高精確度のデータを得ている点は特筆すべきであろう。

得られた 3 次微分量を組成に対してプロットして、3 次微分量の種類によらず同じ濃度に古賀精方博士（ブリティッシュ・コロンビア大学）の提唱するピーク型およびステップ型に相当する異常が存在することを見だし、この異常を水の温度圧力相図中に位置づけることにより、最近、ブリルアン散乱およびフェムト秒ポンププローブ法の実験から示唆されている低密度水-高密度水の境界との関連を結論している。確認された全ての特異的な挙動について、水素結合ネットワークのパーコレーションという作業仮説に根拠を求めようとする議論には若干、牽強付会な点も見受けられるが、それもオリジナルな実験的手法の確立とそれにより得られた実験データの価値をなんら損なうものではない。

以上のように、本論文ではこれまで十分に活用されてこなかったギブズエネルギーの 3 次微分量の実験的な決定に取り組み、水という溶媒の特異性がこの新たな指標にも現れること、低密度水-高密度水の微細な差異の検出にあたって威力を発揮することを明確に示した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。