

氏名	胡 建 華
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	甲 第 3249 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	Excess Thermodynamic Properties of Binary Associated Mixtures : Esters+Polar Liquids, and Benzene (会合性二成分溶液の過剰熱力学的性質の研究：エステル+極性液体, ベンゼン)
論文審査委員	主 査 教 授 村 上 幸 夫 副主査 教 授 工 位 武 治 副主査 助 教 授 田 村 勝 利

論 文 内 容 の 要 旨

二成分溶液の過剰熱力学的性質の濃度依存性を調べることにより、溶液に含まれる種々の分子間相互作用に起因する重要な効果に対する知見が得られることが知られている。近年、過剰モルGibbs関数 G^E の温度及び圧力の一次導関数である過剰エンタルピー H^E 、過剰体積 V^E や二次導関数である過剰定圧及び定容熱容量 C_p^E 、 C_v^E や過剰等温及び断熱圧縮率 κ_T^E 、 κ_S^E や過剰熱膨脹率 α^E を測定することにより、非理想溶液中における溶液構造の形成及び破壊について研究されてきた。

混合による純成分液体中に存在する液体構造の破壊や溶液中に新たに生じる構造形成に起因する熱力学的効果について調べるために、水素結合系を含む非理想溶液の過剰熱力学的性質を系統的に研究した。

第一章では使用された種々の熱力学的手段である過剰エンタルピーを測定するLKBフロー型熱量計(LKB107001)の原理、密度測定用の振動型密度計(Anton Paar DMA602)、熱容量測定用の自作のフロー型熱量計及び音速測定用のsing-around型測定装置について説明した。

第二章では、ethyl acetate + benzene, ethanol, 及び2,2,2-trifluoroethan-1-ol系の過剰熱力学的性質が測定され、考察された。

各系の過剰熱力学関数の相違は大きく、特にethanol系と2,2,2-trifluoroethan-1-ol系では過剰関数の符号が変わる場合がある。後者の系におけるこのような挙動は混合による純成分液体中の構造破壊と異種分子間会合の形成によると考えられる。一方、前者の系における異なった挙動は純ethanol中の鎖状及び環状自己会合が混合により破壊される効果が大きいと考えられる。benzene系では、水素結合もクラスター構造も考えられないので、この系の過剰熱力学関数は双極子-誘起双極子相互作用に起因すると考えられる。

第三章では、ethyl acetate系と比較するために、ethyl formate系の過剰熱力学関数を測定した。ethyl formateでは分子間会合が形成され、安定な二量体の存在さえも考えられる。即ち、ethyl formateのHCOO基に起因するエネルギー及び立体的効果により、この系の過剰熱力学関数に大きな影響がある。

第四章では、ethanolおよび2,2,2-trifluoroethan-1-olのOH基とesterのC=O基間の相互作用効果を調べる目的で、Kretschmer-Wiebeの改良会合溶液モデルとFloryの状態方程式を組み合わせたERASモデルを適用して、第二章及び第三章で述べた系の混合エンタルピーと過剰体積との相関について調べた。その結果、測定されたalcohol + ester系の過剰関数は幾つかのparameter即ち、vander Waals相互作用パラメーター、会合定数、結合エネルギー及び結合体積を適当に選ぶことにより再現することができた。

論文審査の結果の要旨

近年溶液中における溶液構造について種々の研究手段を用いて研究されるようになったが、溶液の熱力学的性質を調べることにより、溶液中に含まれる種々の分子間相互作用に起因する重要な効果に対する知見からも溶液構造について考察される。

本研究は純成分液体中に存在する液体構造が他成分と混合することにより破壊されたり、新たに生じる構造形成に起因する熱力学的効果について調べるため。エステル+ベンゼン、+エタノールおよび+2, 2, 2-トリフルオロエタノール (TFE) 系の過剰熱力学的性質を系統的に研究している。

本論文は四つの章からなり、第一章では用いた種々の熱力学的手段（過剰エンタルピー、熱容量、密度および音速）である測定装置および測定精度について詳細に述べている。第二章では用いた酢酸エチル (EA) 系の測定結果について、それぞれの系に存在する分子間相互作用の観点から考察されている。第三章ではエステルをギ酸エチルに代え、前章の結果と比較検討している。第四章ではエステルのC-O基とエタノールおよびTFEのOH基間の相互作用効果について、ERASモデルを適用して前二章で測定した過剰エンタルピーと過剰体積との相関を調べている。その結果、モデルに含まれるパラメータを適切に選ぶことにより測定結果をよく再現することを確認した。

本研究はエステルと各種溶媒間の分子間相互作用について種々の熱力学的手段を用いて解明することにより、溶液の熱物性研究に寄与する所大である。よって博士（理学）の学位を授与するに値すると審査した。