

テトラヒドロフラン水溶液のギブズエネルギーの3次微分量と
その濃度依存性・温度依存性

(大阪大院・理¹, ブリティッシュコロンビア大²) ○吉田 康¹, 稲葉 章¹, 古賀 精方²

Anomalies in the third derivatives of Gibbs energy and
their mole fraction and temperature dependences
for aqueous tetrahydrofuran

(Osaka University¹, Department of Chemistry, University of British Columbia²)

○Koh Yoshida¹, Akira Inaba¹, Yoshikata Koga²

【序論】

(p, T, n_B)を独立変数とする熱力学系において, 平衡状態では系のギブズエネルギー G は一意に決定され系全体の情報を含む. G を適切な独立変数で微分をすれば, 系内のより詳細な知見が得られる. 幾つかの G の3次微分量が溶質の性質を反映して挙動が変化し, その変化の仕方が水と溶質の相互作用や混合様式に密接な関わりがあると考えられる.^[1] 水溶液の3次微分量の典型的な挙動を Fig. 1に示す. 疎水性が強い溶質の場合(a), 3次分量はピーク型の異常をもつ. すなわち, 濃度が薄い領域では傾きが正となるが, 特異点 X を超えると負となる. 一方, 親水性の溶質(c)では濃度増加とともに3次微分量は減少するが, 特異点 X を超えると傾きが緩やかになる. 両親媒性(b)では, その中間的な挙動を示す. 従って, 3次微分量の挙動から溶質の親水性・疎水性あるいは両親媒性を定義することもできる.

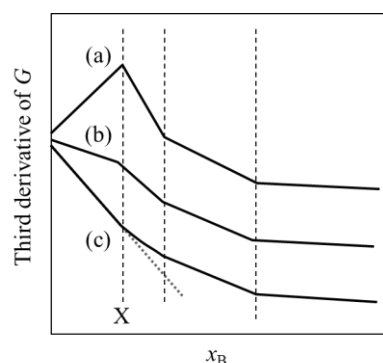


Fig. 1. 典型的な水溶液の G の3次微分量の濃度依存性. (a)は疎水性, (b)は両親媒性, (c)は親水性の溶質である. 点 X は特異点を表す.

私たちは G の3次微分量の中でも「溶質の部分モルエントロピー・体積相互揺らぎ密度」 ${}^{SV}\delta_B$ に注目し, その実験的 direct 測定を試みてきた.^[2] ${}^{SV}\delta_B$ は以下の式により定義される.

$${}^{SV}\delta_B \equiv N \frac{\partial^{SV}\delta}{\partial n_B} = (1-x_B) \frac{\partial^{SV}\delta}{\partial x_B}, \quad {}^{SV}\delta \equiv \frac{\langle(S-\langle S \rangle)(V-\langle V \rangle)\rangle}{k_B \langle V \rangle} = T\alpha_p = -\frac{1}{V} \frac{\delta q}{\delta p}.$$

B は溶質, N は全体のモル数, n_B および x_B は溶質のモル数およびモル分率, α_p は体膨張係数, S および V は局所的なエントロピーおよび体積, $\langle S \rangle$ および $\langle V \rangle$ は系全体の平均, $\delta q/\delta p$ は圧縮熱を表す. 従ってその部分モル量である ${}^{SV}\delta_B$ は系のエントロピーと体積の相互揺らぎに対する溶質 B の影響度を表している.

私たちは一般的には両親媒性だと思われる THF に注目した, THF は 4.5°C 以下かつ $x_{\text{THF}} =$

0.055 で包接水和物を形成する代表的なゲスト分子であり、構造や性質についてはよく研究されている。それが融解した水溶液においても似たような構造をもつ水和層を形成すると考えられる。 ${}^{SV}\delta_{\text{THF}}$ の直接測定を行うことによって、水溶液中の混合様式の詳細を探る。

【実験】

研究室既設の装置を使用した。^[2] 模式図を Fig. 2 に示す。金メッキしたアルミブロックにコイル状に巻かれたステンレスチューブを試料セルとして、2 つのセルに濃度が微妙に異なる水溶液を注入した。セル内にオイルを通じて液圧をかけ、圧力変化を繰り返した。圧力変化時の濃度差による発熱差はセルに挟まれたサーモモジュールにより測定され、上記の式より ${}^{SV}\delta_{\text{THF}}$ へ熱力学的に変換した。

試料は溶媒として milli-Q 水、溶質として和光社製のテトロヒドロフランを使用した。

【結果と考察】

測定の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 1 (a)と同じピーク型の異常があることから、THF は水溶液中で疎水的に振る舞うことがわかる。また、温度が上昇するにつれて異常点の高さ、濃度は低くなっていく。

この異常点の温度と濃度の関係性を、他の水溶液で見られた場合とともに Fig. 4 に示す。それぞれの溶質について、種々の3次微分の特異点は1つの線上にのることがわかる。この線をコガラインと呼ぶ。コガライン前後では、水溶液中の混合様式に何らかの変化があると考えられる。また溶質の種類に関わらず、無限希釈への高温外挿点は一定値 60-70°C へ向かっているように見える。

[1] Y. Koga, "Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach", Elsevier, Amsterdam, (2007), Chapter V, VI

[2] Yoshida K., Baluja, S., Inaba, A., Tozaki, K., Koga, Y., Journal of Solution Chemistry **40**, 1271-1278 (2011)

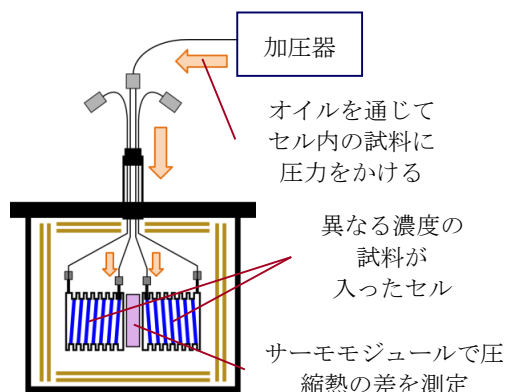


Fig. 2. 装置の模式図.

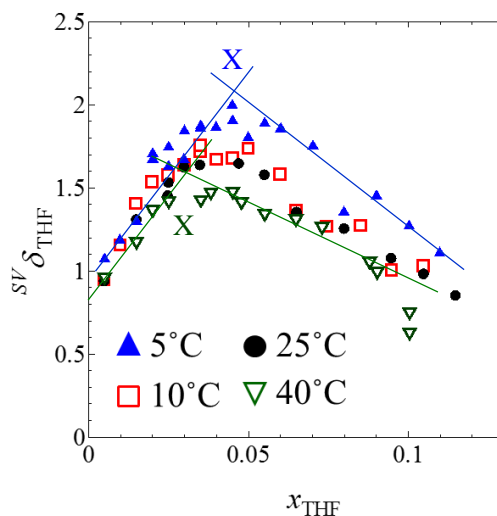


Fig. 3 THF 水溶液に対する ${}^{SV}\delta_{\text{THF}}$ 測定の結果.

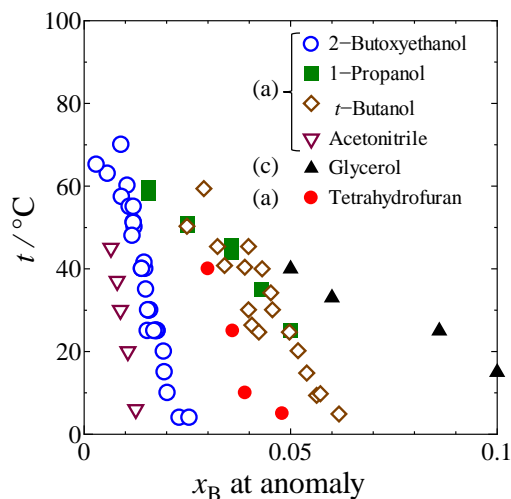


Fig. 4. 3 次微分量の異常の温度と濃度の関係性.