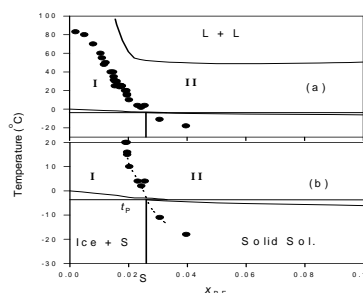


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-3. 熱物性
小項目	3-3-8. 溶液論における微分熱力学の展開

概要（200字以内）

ギブズエネルギー G の二次、三次微分量をモデルによらず実験値から求め、それらを用いることにより水溶液の混ざり方について、従来より一段と深い知見を得ることができる。とくに新しい型の転移として、“混ざり方の転移”が発見された。それは従来の相転移と違い、三次微分量の異常を伴う。混ざり方の転移の境界線の一例を右図に示す。この高次微分を使う方法は他の混合物、イオン液体混合物、固体混合物合金、多成分酸化物などにも応用できる。



The “Koga Line”. Reproduced with permission from *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3873 (Y. Koga et al.), Copyright (2004), American Chemical Society

現状と最前線

右表は (p, T, n_j) の変数系における熱力学関数の一覧である。すべての熱力学関数はこの変数系に限れば G の独立変数による微分係数である。この表で右にいくほど微分の次数が高く、その微分量に含まれる情報は質的に高い。

Table. Thermodynamic quantities in the (p, T, n_j) variable system. Reproduced with permission from *J. Phys. Chem.*, **95**, 4119 (Y. Koga), Copyright (1991), American Chemical Society.

Order	0 th	1 st	2 nd	3 rd
Number	1	4	7	11
Function	G	$H; [T]$ $S; [T]$ $V; [p]$ $\mu_i; [n_i]$	$H_i; [T, n_i]$ $S_i; [T, n_i]$ $V_i; [p, n_i]$ $\mu_{i-j}; [n_i, n_j]$ $C_p; [T, T]$ ${}^{\epsilon}\delta \text{ or } {}^s\Delta$ $\kappa_T; [p, p]$ ${}^{\nu}\delta \text{ or } {}^{\nu}\Delta$ $\alpha_p; [p, T]$ ${}^{\sigma}\delta \text{ or } {}^{\sigma}\Delta$	$H_{i-j}; [T, n_i, n_j]$ $S_{i-j}; [T, n_i, n_j]$ $V_{i-j}; [p, n_i, n_j]$ $?; [n_i, n_j, n_d]$ $?; [T, T, T]$ ${}^s\delta_j \text{ or } {}^s\Delta_j; [T, T, n_j]$ $?; [T, p, p]$ ${}^{\nu}\delta_j \text{ or } {}^{\nu}\Delta_j; [p, p, n_j]$ $?; [T, T, p]$ ${}^{\sigma}\delta_j \text{ or } {}^{\sigma}\Delta_j; [p, T, n_j]$ $?; [p, p, p]$

Koga らは、¹⁻⁴ 二次微

分量を実測し、さらにカーブフィッティングをせずに図上数値微分により三次微分量をもとめる方法を採用した。こうして得られたモデルによらない高次微分量の温度や濃度依存性から、永く謎とされてきた水溶液内の混ざり方の詳細を分子レベルで解明しつつある。これらの知見は今までの熱力学のやり方から得られたものより一段と詳しく、他のスペクトロスコピーや計算機実験からの知見と比肩できるばかりか、希薄なところではむしろ勝っているといえる。

今までに得られた結論¹⁻⁴の一部を以下に述べる。(1) 水溶液は一般的に溶質の濃度により3種類の質的に異なった混ざり方をする領域に分かれる。これらの混ざり方を希薄領域から I, II, III と名づける。溶質の多い領域では溶質分子同士でクラスターをつくり、H₂O はほとんどの場合単分子として振舞う。希薄な領域では逆に水は巨大分子として振る舞い、水素結合網は健在である。且つ水素結合の強さは振幅・波長ともに大きく揺らいでいる。もし溶質が疎水的なものであれば古典的な所謂“冰山形成”のように、溶質近傍の水素結合網は強化されるが、同時に“冰山”から離れたバルクの H₂O ではその水素結合確率が下がってゆく。親水的な溶質は既存の水素結合網に水素結合する。そのため、H の供給・受容のシンメトリーがくずれる。よって、バルク全体の平均水素結合確率を下げ、さらに H₂O のもうひとつの特性である揺らぎの度合いをさげる。もし溶質が両親媒性である場合は、それぞれ疎水・親水基部分が協同的・競争的に水とかわる。いずれの場合も、溶質濃度がある閾値に達するまでは、バルクの水素結合確率はまだ十分に高く水素結合のパーコレーションは切れず、水らしさが保たれている。溶質による閾値の濃度に達すると、水素結合網は切れて中間濃度領域での混ざり方、二種類のクラスターの混合物へ移行する。それぞれは H₂O-リッチあるいは溶質-リッチであって、混ざり方 I と III の名残りである。(2) 混ざり方 I の範疇では、溶質間の相互作用はバルクの H₂O を介して起こり、極端に遠達的である。(3) 混ざり方 I から II への転移は三次微分量の異常を伴う。その異常点を溶質のモル分率—温度面でプロットすると、溶質による一本の曲線に集まる。一例として2-ブトキシエタノール水溶液の場合を上図に示す。この混ざり方 I から II への境界線は“Koga Line”と呼ばれる。(4) 電解質の場合も同様により詳しい混ざり方がわかる。この微分の次数を上げる方法は、水溶液に限らず、他の溶液類、イオン液体の溶液、固体混合物、合金、多成分酸化物などにも応用でき、知見が一段と深まることが期待できる。

Ref. (1) Y. Koga, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5172- 5181 (1996). (2) Y. Koga, *Nestusokutei (J. Jpn. Soc. Cal. Therm. Anal.)*, **30**, 54-65 (2003). (3) Y. Koga, *ibid.*, **34**, 3-13 (2007). (4) Y. Koga, “*Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach.*”, Elsevier, Amsterdam (2007).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
三次微分量が正確に実測できること。他の液体混合物にこの方法を適用すること。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
四次微分量が実測できるようになること。固体混合物に適用できるようになること。

キーワード

G の高次微分量、水溶液における混ざり方の分子レベルでの詳細、混ざり方の転移、疎水・親水・両親媒性溶質の水への影響、イオンの水への影響

(執筆者： Koga, Yoshikata)