

フロギストン

振動式密度計 vibrational densimeter

振動式密度計は液体や気体の密度を少量のサンプル量 (約1 mL) かつ高精度 (小数点以下6桁) で決定することができる装置である。フックの法則を基礎原理として、試料を満たしたセルの振動をバネによる単振動に見立て、セルの固有振動周期 (τ) を測定することにより試料の密度 ρ を決定する。一般には、密度既知の溶液を用いて装置定数 A と B (バネ定数, セルの質量, セルの体積に関するパラメータ) を決定し、 $\tau^2 = A\rho + B$ の関係式を用いて密度が求まる。水の密度 ρ_w と固有振動周期 τ_w を基に ($\tau^2 - \tau_w^2$) = $A(\rho - \rho_w)$ の関係式から試料溶液の密度を求めることもできる。密度は温度に大きく影響を受けるため、測定には安定した温度コントロールが必要であり、筆者らは $\pm 0.001^\circ\text{C}$ で制御できる外部循環型恒温槽を接続している。最近のモデルではペルチェ式の恒温システムが内蔵されており、温度走査による測定も可能である。一般的なセルはガラス製のU字管セルであるが、ステンレス製の高圧対応セルを用いることにより等温圧縮率を決定することも可能である。筆者らは改良によって外部の周波数カウンターを経由してPCに測定値を入力することにより、温度と圧力と密度の同時測定を可能にし、積算による測定精度の向上を実現している。

(近畿大学 神山 匡)

過剰粘性率 excess viscosity

過剰粘性率は多成分溶液における理想溶液と実在溶液の粘性率の差であり、異なる成分分子間の相互作用やパッキングの違いを反映する。液体の粘性率は1つの分子を隣接した位置に移動させるのに要する単位面積・単位時間あたりのエネルギーに対応しており、二成分溶液の場合、溶液を構成する成分1と成分2の純溶媒における粘性率をそれぞれ η_1 と η_2 とすると、ある組成比 (成分1のモル分率 x_1) における二成分溶液 (理想溶液) の粘性率は $\ln \eta_{12(\text{ideal})} = x_1 \ln \eta_1 + (1-x_1) \ln \eta_2$ で表される。この $\eta_{12(\text{ideal})}$ と実測で得られた二成分溶液 (実在溶液) の粘性率 η_{12} との差が過剰粘性率 $\eta_{12}^E = \eta_{12} - \eta_{12(\text{ideal})}$ である。過剰エンタルピーなどの過剰熱力学量と同様に、単なる相互作用だけではなく、パッキングや接触面積など、分子の形状に大きな影響を受けるが、一般に、異なる成分分子間での相互作用が純溶媒分子間よりも大きい系では $\eta_{12}^E > 0$ 、小さい系では $\eta_{12}^E < 0$ となる。(過剰熱力学量や理想溶液についてはバーローやアトキンスなどの物理化学の専門書をご参照いただきたい。)

(近畿大学 神山 匡)

過剰活性化自由エネルギー excess activation free energy for viscous flow

粘性流動に対する過剰活性化自由エネルギーは、多成分溶液における理想溶液と実在溶液の活性化自由エネルギーの差であり、異なる成分分子間の相互作用や自由度の変化を反映する。溶液の流動をある位置から隣り合う位置への移動の連続反応とみなし、遷移状態理論を適用することで、流動前と流動における遷移状態の自由エネルギー変化 (活性化自由エネルギー) $\Delta\mu^{0*}$ が決定される。純溶媒の $\Delta\mu^{0*}$ は溶媒分子の体積や溶媒間相互作用、溶媒分子の自由度の変化を反映し、蒸発エンタルピーのおよそ1/3程度の値になる (Ind. Eng. Chem. 33, 430)。二成分溶液の場合、溶液を構成する成分1と成分2の純溶媒における活性化自由エネルギーをそれぞれ $\Delta\mu^{0*}_1$ と $\Delta\mu^{0*}_2$ とすると、ある組成比 (成分1のモル分率 x_1) における二成分溶液 (理想溶液) の活性化自由エネルギーは $\Delta\mu^{0*}_{12(\text{ideal})} = x_1 \Delta\mu^{0*}_1 + (1-x_1) \Delta\mu^{0*}_2$ で表される。この $\Delta\mu^{0*}_{12(\text{ideal})}$ と実測で得られた二成分溶液 (実在溶液) の活性化自由エネルギー $\Delta\mu^{0*}_{12}$ との差が過剰活性化自由エネルギー $\Delta\mu^{0*E}_{12} = \Delta\mu^{0*}_{12} - \Delta\mu^{0*}_{12(\text{ideal})}$ である。 $\Delta\mu^{0*E}_{12}$ には理想溶液からの体積変化や相互作用変化、自由度の変化を含むため、それぞれの帰属は複雑で難しいが、一般に $\Delta\mu^{0*E}_{12} > 0$ の系では異なる成分分子間での相互作用が純溶媒分子間よりも大きい。

(近畿大学 神山 匡)

選択的溶媒和 preferential solvation

選択的溶媒和とは三成分以上の混合系において、ある一つの成分に対する他成分の配置の偏りを表す指標であり、タンパク質の構造安定性に及ぼす添加物の効果に熱力学的な指標を与えることができる。理論的には1964年に Casassa と Eisenberg によって確立され (Adv. Protein Chem. 19, 287-395)、Timasheff や月向らによって多くのタンパク質-混合溶媒系の測定が行われてきた (Protein-Solvent Interactions, 445-482)。溶媒 (水, 成分1) と溶質 (タンパク質, 成分2) から成る二成分溶液に添加物 (成分3) を加えると、添加物とタンパク質間の親和性や排除体積効果、表面張力効果 (Gibbs の吸着理論) の結果としてタンパク質近傍とバルク中における添加物の存在率 (濃度) に偏りが生じる。この偏りを表す選択的溶媒和のパラメータ ξ_3 は温度 T と成分1, 3の化学ポテンシャル (μ_1, μ_3) が一定の条件下において、水1000 g当たりの成分2, 3の物質質量 (m_2, m_3) を用いて $\xi_3 = (\partial m_3 / \partial m_2)_{T, \mu_1, \mu_3}$ と定義される。添加物が選択的に溶媒和 (バルクに比べてタンパク質近傍に添加物が多く存在) する系では $\xi_3 > 0$ 、水が選択的に水和 (または添加物が選択的に排斥) する系では $\xi_3 < 0$ 、バルクとタンパク質近傍での溶媒組成が変わらない系では $\xi_3 = 0$ となる。実験的には密度や屈折率、蒸気圧などから決定することができる。あくまでバルクとタンパク質近傍での溶媒組成の差であるため、結合の絶対量が多い場合でも負の選択的溶媒和を示すことがある。球状タンパク質の構造は立体構造を有し親水基が多く溶媒に露出している天然状態と、立体構造が崩壊し疎水基が露出している変性状態の平衡反応であり、タンパク質の構造安定性に及ぼす添加物の効果はそれ

ぞれの状態に対する選択的溶媒和の違いによって平衡がシフトすることに起因する。

(近畿大学 神山 匡)

ペロブスカイト型プロトン伝導体 perovskite-type proton conductor

ペロブスカイト型構造をとる酸化物のうち、A サイトが Ba または Sr, B サイトが主に Zr や Ce で構成され、Ba サイトの一部が Y や Yb などの 3 価のイオンで部分置換されたものは加湿ガス中ではプロトンが動き易くなることが示されている。高分子やガラスのプロトン伝導体と比べて高温で安定であり機械的強度が強いという特徴がある。

プロトン伝導の機構としては 3 価のイオンを B サイトに部分置換することで酸化物イオン欠陥が発生し、 H_2O がトラップされて発生した H^+ が O の周辺をホッピングしながら伝導するモデル (Grotthuss 機構) などが提案されている。

(日本大学大学院 杉本 隆之)

固体酸化物型燃料電池 solid oxide fuel cell

固体酸化物型燃料電池とは電解質にイオンを透過する固体を用いた燃料電池の 1 つである。一般的には電解質として酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニアが用いられ、空気極で生成した酸化物イオンが電解質を透過し燃料極で水素と反応し、水と電気エネルギーを生成する。本システムの場合、作動温度が $800^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ となるため、発電効率が固体高分子型や熔融炭酸塩型などの燃料電池よりも高く、高温での作動のため燃料極、空気極に白金触媒が不要であり、コストを抑える事ができる。また排熱を利用してハイブリッド発電を行ったり、都市ガスを利用する事も可能である。しかし作動温度が高すぎるため、部品材料が限定されてしまう事や装置の起動や停止に時間が掛かる事、長期安定性に問題がある事が欠点となっている。この克服のため電解質に水素イオン伝導体を用いること等が検討されている。

(日本大学大学院 杉本 隆之)