

【レポート】

第30回熱測定ワークショップ報告

1999年8月2日(月)、第30回熱測定ワークショップ「Recent advances of solution thermodynamics」が近畿大学ゲストハウス会議室で開催された。本ワークショップは7月26日から31日まで福岡で開催された26th International Conference on Solution Chemistryに際して来日された3名の海外の著名な研究者を講師にお招きし、世話人と共に溶液化学の最新の話題と日頃は時間がなく議論しきれない点について、肩を張らずにリラックスした雰囲気で行くまで意見交換することを目的として企画された。

最初にオーガナイザーの木村が歓迎挨拶とこのワークショップの企画の過程を紹介した。主題である非電解質溶液について、希薄溶液から濃厚溶液までの精密に決定された熱力学量から溶液を構成する溶質分子と溶媒分子の相互作用についてより深く理解するため、各講師の先生には、下記の標題で分子の形、大きさ、極性の効果、溶液構造等のそれぞれに着目した研究成果や最新のグループ論、さらに統計力学的解析および分子レベルでの解釈に至るまでの話題提供を頂いた。

Phase Equilibria (VLE, SLE) in Non-electrolyte Mixtures by Group Contributions Models

(Jean-Pierre E. GROLIER, Universit Blaise Pascal)

Recent Advances in Nonelectrolyte Solution Thermodynamics: Experiment and Theory

(Emmerich WILHELM, Universitat Wien)

Thermodynamics of Aqueous Solutes from 273 K to 393 K: Heat Capacities and Derived Quantities

(Earl Woolley Brigham Young University)

Estimation of Solvation Enthalpy by Measurement of the Enthalpy of Solution

(小川英生, 東京電機大学)

Theoretical Study of Thermodynamic Properties of Fluid Mixtures Near and Super Critical Region by Using the Integral Equation Theory

(大場正春, 名城大学)

Enthalpic Discrimination of Chiral Compounds

(木村隆良, 近畿大学) (敬称略)。

参加者は非電解質溶液の熱力学的性質を主に研究されている先生および所属する若い方々とあわせて28名で、ゆったりした豪華な雰囲気の会議室で講演途中でも質問ができるように最初にアナウンスがあったので質問が続き、興味

のある点は別の話題提供者が「後で話す予定のところですが」とことわりながら資料を提示され、焦点を絞った多方面からの意見の交換が行われた。

提供頂いた話題を要約すると：相平衡の知識とその利用は多くの産業界の反応過程を扱う上で非常に重要であり、気液平衡や固液平衡を含めた全ての状態で健全性が保持される熱力学的データが必要である。実測には時間的、装置的な限界があるので、グループ論による推算などは固体の純液体や混合液体への溶解度の算出にまで有効に使われつつある。しかし理論の検証には高精度の装置によるデータが必要であるので新しい概念の装置を用いて、今まで測定値の精度の確保が非常に難しい系を高精度で直接測定できる装置を試作、検定した例が紹介された。

最近工業的によく利用されつつある超臨界状態での過剰熱力学量を測定し、得られた結果をDISQAC, UNIFACのグループ論を用いて、2成分系のみならず3成分系にまで拡張し計算推測できることを示され、それぞれの長所・短所とアルキルグループ、芳香族グループ、水酸基、メトキシ基などについて議論がなされた。溶液の分子レベルの研究には分子の大きさ、形、多極子モーメント、分極率、柔軟性などを考慮すべきであり、大きく極性の異なる分子よりなる二成分溶液系については分子の極性を議論する際は対応双極子モーメントで考察すべきであり、この理論を用いて混合エンタルピーがM型を示すベンゾニトリル+トルエン系などの性質が説明できることが示された。

また分子の立体構造に焦点を絞った基礎的問題である溶液を構成する分子の官能基の種類と数が全く同じで、立体構造のみの異なる光学異性体について、これまでに決定された10種類のR-体およびS-体の混合エンタルピーは単純ではなく混合により僅かではあるがエンタルピー的に安定化する系あるいは不安定化する系があることが示され、ヘテロキラルな相互作用は分子充填による効果以外に官能基相互作用対の違いによる効果があり、量子化学計算による分子の性質と合わせて説明できることが示された。さらに溶液中での分子間相互作用の絶対値を検討する立場で芳香族の種々の溶媒への溶解エンタルピーについて精密な測定結果から溶媒和エンタルピーについての詳細な検討結果が統計力学的計算の結果と合わせて示された。

また273 Kから400 Kまでの2成分水溶液の熱容量とモル体積を精密測定した結果が3次元描画され、水溶液の特

異性について特定の条件下ではなく包括的な状況が示され議論できる新しい描像の切口が示された。Lennard-Jones 12-6 ポテンシャルのような簡単な相互作用系を示す二成分系に積分方程式を用いて決定した過剰エンタルピーや過剰体積は実験値を十分に説明できることが示され、さらには相図を作成し臨界状態付近の挙動もほとんど説明し得る範疇であることが示された。これらの話題にはインターネットを利用して測定したばかりのデータを取り寄せ、議論に加えるなどホットな話題にはホットに対応し、議論の空間と時間を有効に利用するこれからの方向の一端が見られた。

最後に準備したあった総合討論の時間を全て途中で使い、オーガナイザーの田村がご協力のお礼を述べた。

引き続き大学の近くの和風レストラン「ミスマッチ」で行われた懇親会にまでワークショップの話題を肴に活発な議論、色々の情報交換と懇親の宴が続いた。日頃同じ熱力学の方法論を使う溶液の研究者が今最もホットな話題についてその研究の切口の違いによる特徴を時間にとらわれず幅広く情報交換ができた場であった。

話題提供を快くお引き受け頂いた講師の先生方、ご支援を頂いた熱測定学会および多大なるご援助を頂いた近畿大学にオーガナイザー一同紙面をお借りしてお礼申し上げます。

(木村隆良・田村勝利・大場正春・小川英生)

Prof. Edgar F. Westrum, Jr. (Univ. of Michigan) 講演会報告

実験化学熱力学の世界的権威であり、また日本熱測定学会発足の前後からのわが国のこの分野の発展に陰に陽に尽力されたウェストラム教授が来日されたのを機会に、1999年7月19日に中央大学理工学部において、日本熱測定学会・中央大学理工学研究所共同主催の講演会を開催した。

講演は「Phonon Dispersion Treatment for the Heat Capacities of Vitreous and Crystalline Alkalidisilicate Phases and their Reconciliation with the Barber-Martin and Komada-Westrum Approaches」と題して、物質の低温熱容量の解析という古典的な課題に対する最近のアプローチ、特にBarber-Martinの方法および駒田-Westrumの方

法について歴史的な観点にさかのぼって述べられた。これらの解析法をアルカリ金属二ケイ酸塩の結晶相およびガラス相に適用した最近の同教授の研究成果についての議論がなされた。ウェストラム教授がお若い頃にDebye博士やTarasov博士と討論したことなどの思い出話も交えて、興味深い講演会であった。

ウェストラム教授の来日が決定するのがおくれ、講演会開催のアナウンスは幹事会での報告と学会のホームページによるだけであったが、約40名の参加者があり、有意義な講演会であった。

(中央大学理工学部 高橋洋一)