

LiOHをドーブした氷I_hの相転移

氷は日常的に見るとごく平凡な物質なのですが、物理化学的立場から見ると大変興味深い物質の一つとなっています。中でも特に興味深いこととして、氷I_hが熱力学第三法則に従わないことがあります。すなわちOKでエントロピーがゼロにならないのです。OKでも保持されるエントロピーは残余エントロピーと呼ばれますが、なぜ氷では残余エントロピーが生じるのでしょうか。それについては次のように理解されています。氷は個々の水分子が水素結合によって結ばれてできています。水素原子は1個の酸素原子の近くに2個配置していて、酸素-酸素原子間にはただ1個存在します。しかし全体的に見れば水素原子はこの規則を満しながらランダムに配置しています。OKでエントロピーがゼロになる、すなわち完全結晶になるためには水素原子も秩序化しなければなりません。しかし実際には温度が下るにつれて、水素原子の再配置運動がだんだんと遅くなっていき、ついには転移が起こる前に無秩序のまま凍結してしまいます。そのために残余エントロピーが生じるのです。この残余エントロピーの大きさはPaulingによって理論的に計算され、 $R \ln(3/2)$ すなわち $3.37 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という値になりました。この値はGiauqueとStoutによる測定値 $3.39 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致していることから、この考え方が正しいと言えるでしょう。それでは秩序化した氷を作ることはできないのでしょうか。それは水素原子の運動を速めてやればできるのではないかと予想されます。それには氷に格子欠陥を作ってやるという方法があります。そこで氷にKOH, RbOH, NaOHをドーブして実験を行ったところ、何れも72Kに相転移を見出しました。これについては本レポートで既に紹介しました。今回は同じ水酸化アルカリ金属であるLiOHが水素原子の秩序化にどのような効果を及ぼすのかを調べるために、LiOHをドーブした氷の熱容量を測定しました。その結果について述べたいと思います。

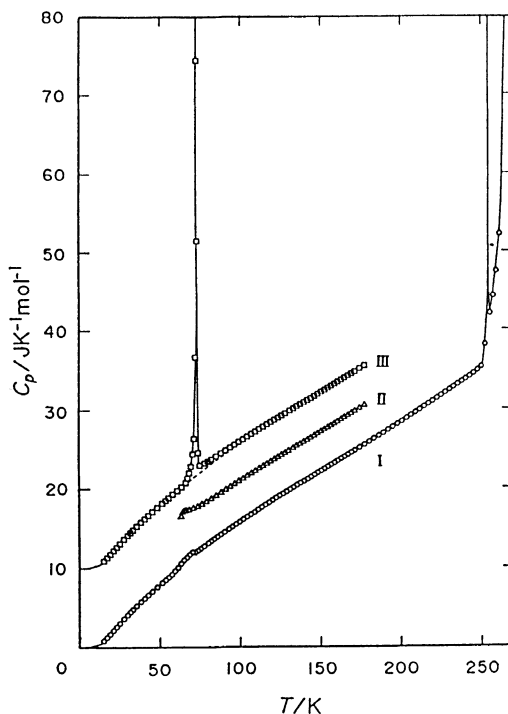


Fig. 1 Heat capacities of ice doped with 0.0018 mole fraction of LiOH. Curve I, quenched; curve II, annealed at 254.7K for 23h; curve III, annealed between 60 and 69K for 140h. For the sake of clarity, curves II and III are shifted upwards by 5 and 10 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively.

図1はH₂O 1 molに対してLiOHを0.0018 molドーブした氷の熱容量曲線です。曲線Iは室温から急冷して測定したものです。59K付近から熱容量に異常が見え始めているのがわかりますが、相転移のピークは見られません。255 KのピークはLiOH 1水和物とH₂Oの共融点です。相転移が観測されなかったのは、LiOHが氷にほとんど固溶していなかったからだと考えました。それで共融点直下で1日アニールして再び熱容量を測定したところ、曲線IIのような結果となりました。驚いたことに68Kにガラス転移が観測されたのです。そこで60Kから69Kの間

で5日間アニールして再び熱容量を測定したところ、曲線Ⅲのような結果となりました。72.8 Kに相転移による鋭いピークが見られます。よってLiOHも相転移を誘起する効果があることが明らかになりました。

図2に72.8 Kの熱容量異常によるエントロピー変化を示しました。この図から転移エントロピー

は $1.22 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であることがわかります。これは氷の残余エントロピーの36%にしかありません。このことからLiOHは水素原子を秩序化する作用がKOHやNaOHほど強くないと言えます。

図3にKON, NaOH, LiOHをドーブした氷の転移点付近の過剰熱容量を示しました。何れも高温側の裾の部分が同一曲線上に乗っている

のがわかります。転移温度もほぼ一致しているので、何れの試料でも同一機構で相転移が起きていると言えるでしょう。LiOHをドーブした氷については図3からわかるように、過冷却した高温相の熱容量を測定することができました。このデータから仮に酸素原子の配置が六方晶構造を保ったまま転移が起るとした時の転移温度を求めてみたところ、53 Kという値が得られました。

このように、LiOHでも水素原子の秩序化を促進することがわかりました。しかしその作用の強さは $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{RbOH}$ の順になっています。なぜドーパントの種類によって秩序化の促進に差がでてくるのか今のところ明らかではありませんが、理由の一つとして単に固溶性の大小によるものと考えられます。しかし高温相が水素原子の動きに関して活性を保ったまま68 Kまで過冷却する現象は今回初めて見られたことであり、ドーパントの性質に依存するように思われます。

氷についてはまだまだわからないことがたくさんあります。今後さらに研究を続けてこれらの謎を解いていきたいと思います。

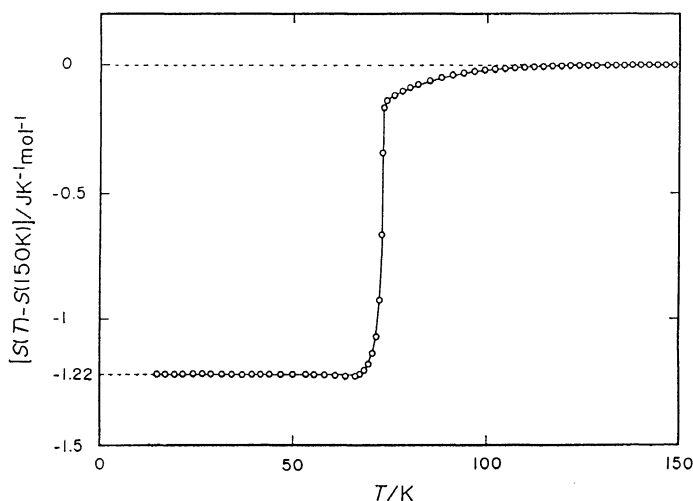


Fig. 2 Anomalous entropy of ice doped with 0.0018 mole fraction of LiOH relative to the entropy of the high temperature phase.

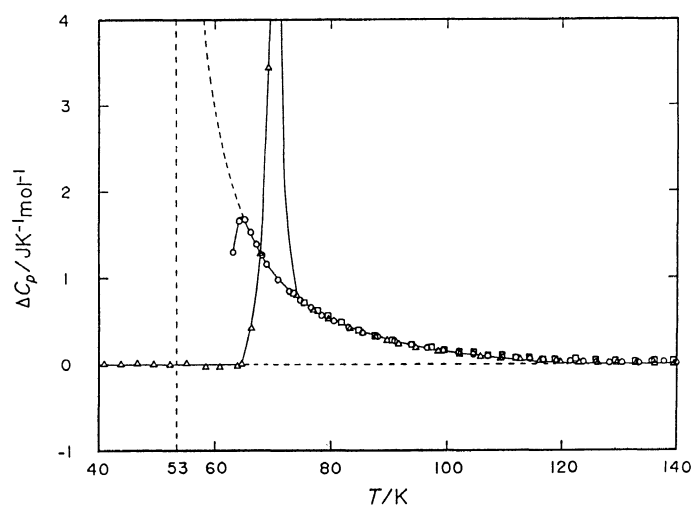


Fig. 3 Excess heat capacities of ices doped with 0.0018 mole fraction of LiOH, NaOH, and KOH. ○LiOH, △NaOH, □KOH.

参考文献

宮崎裕司, 松尾隆祐, 菅 宏,
第23回熱測定討論会(広島),
1111 B (1987).