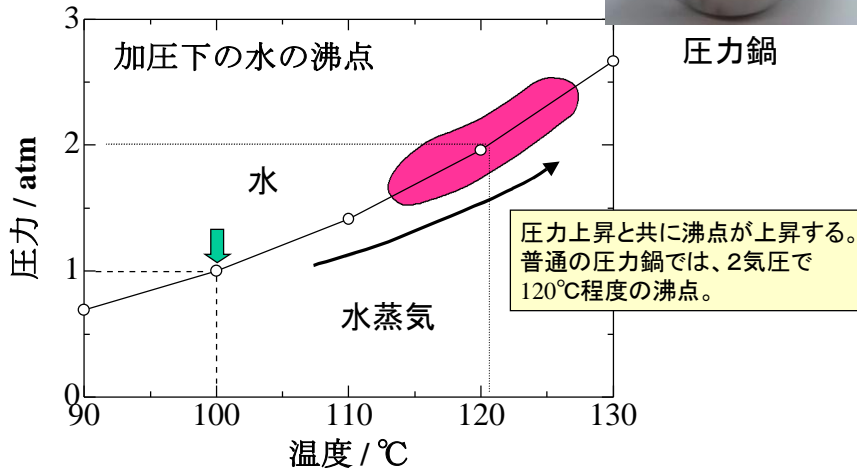


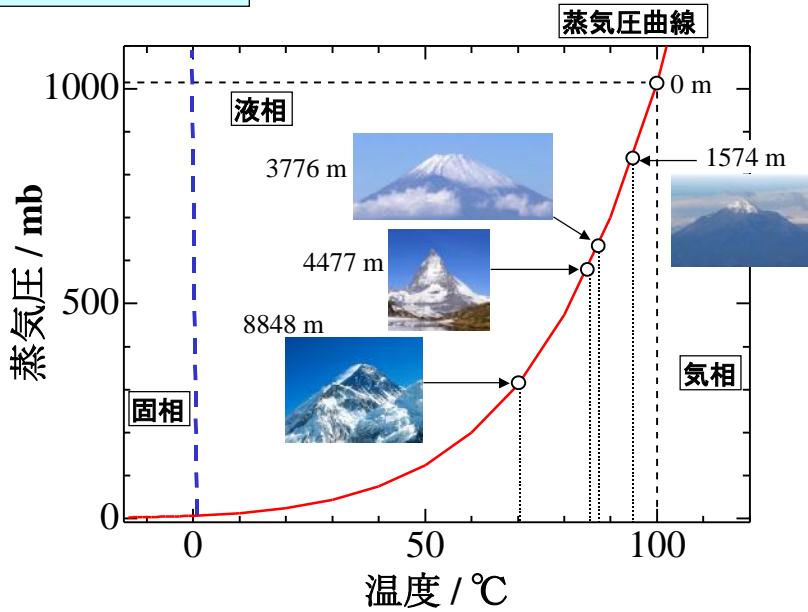


圧力鍋の効用

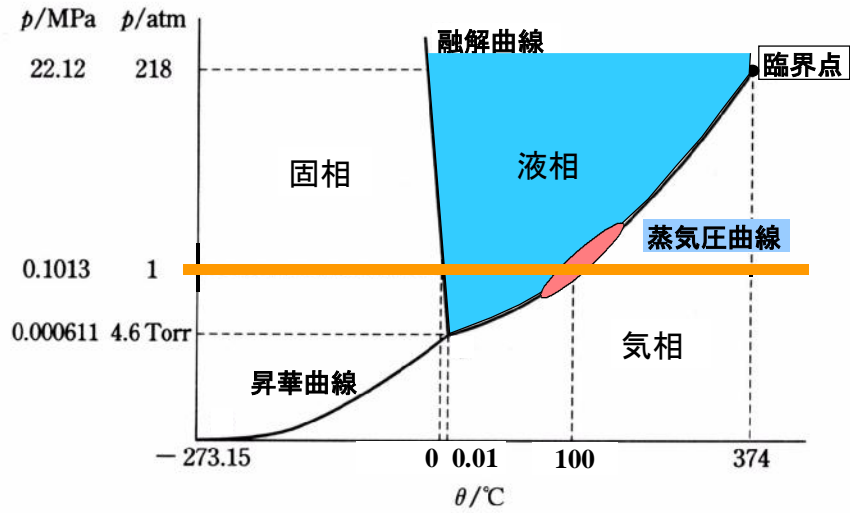
圧力を上げると沸点も上がる
 -加熱時間が少なくても良く火が通る



山頂での水の沸点

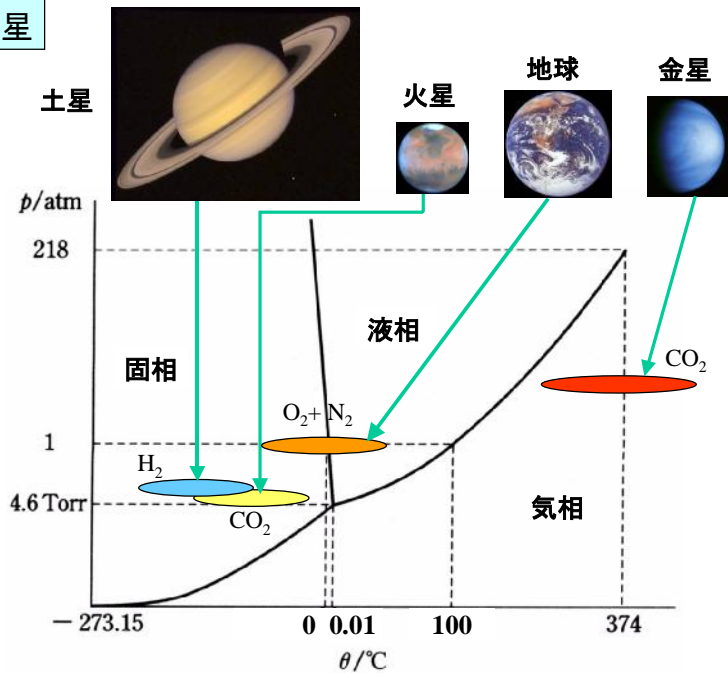


物質の三態



水の状態図 (縦軸の圧力スケールは正確ではない)

水と惑星



水の惑星—地球

● 表面地殻での存在比

O:49.5、H:0.87(Clarke 数)

宇宙での存在比 O: 6×10^{-4} 、H:1.0

● 海水表面積 地球表面積の71%

大きな熱容量 $4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

cf. エタノール 2.3 金属 0.5~1

● 人体の水 体重の65%

溶かす: 極性分子やイオン

溶かさない: 蛋白質など



生命体に好都合

元素 モル%

O	54.6
Si	16.2
H	14.7
Al	4.9
Na	2.0
Fe	1.5
Ca	1.5
C	0.2

動物の体液中のイオン濃度と海水中のイオン濃度

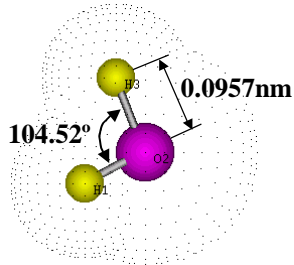
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
海水	100	3.61	3.91	12.1	181
クラゲ	100	5.18	4.13	11.4	186
タラ	100	9.50	3.93	1.41	150
イヌ	100	6.62	2.8	0.76	139
ヒト	100	6.75	3.10	0.70	129

† 上平恒:『水とはなにか』, 講談社 (1977) による。

ほとんどの水の特異な性質の原因は

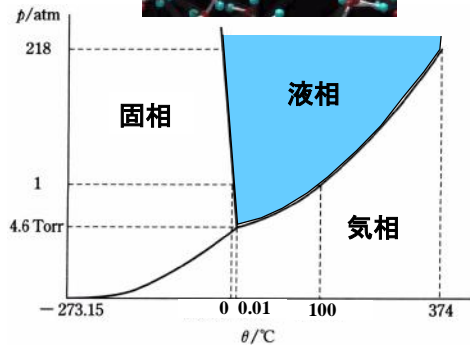
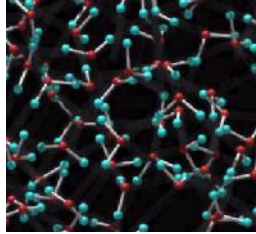
水素結合

水分子



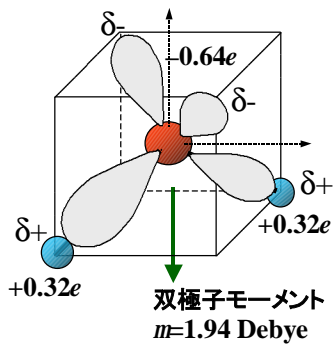
水分子同士の分子間相互作用が水分子の集団の諸性質の源である。

水



分子の間に働く相互作用-1

分子のレベルでの総ての相互作用は電気的な力によって引き起こされている



① 双極子モーメント m

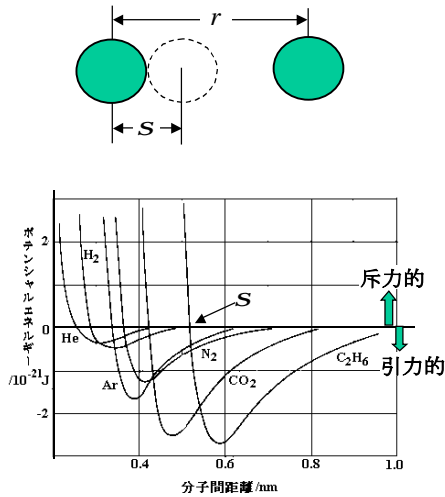
H — Cl

原子の電気陰性度の違い

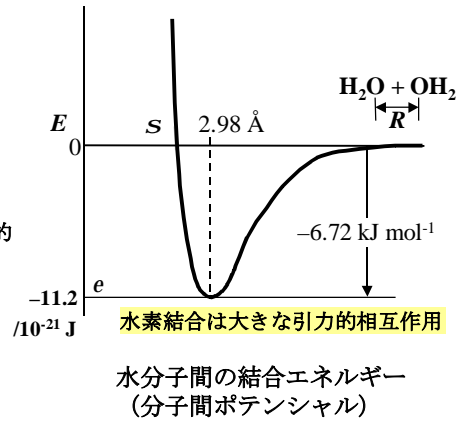
② 水素結合

水素結合

分子の間に働く相互作用-2

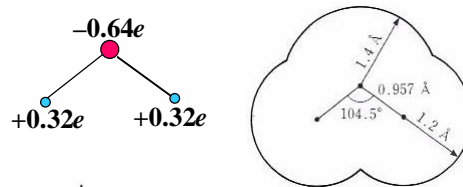


分子	$e/\text{kJ mol}^{-1}$	$s/\text{\AA}$
Ar	1.00	3.41
Xe	1.90	4.06
CO ₂	1.49	4.49
HCl	2.73	3.36
H ₂ O	6.72	2.64

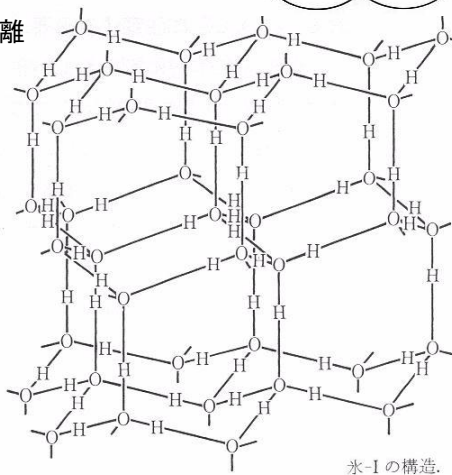
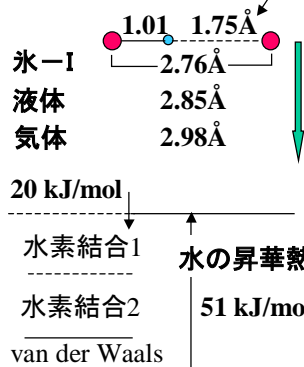


水の構造-I

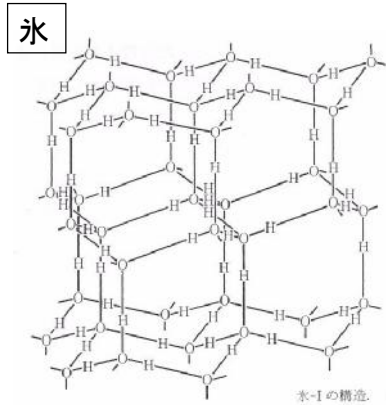
● 双極子モーメント(気体)
 $m=1.8 \text{ D}$



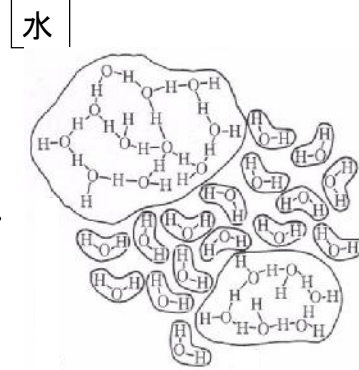
● 水素結合 van der Waals距離
 $1.2+1.4=2.6 \text{\AA}$



なぜ氷の方が体積が大きいか



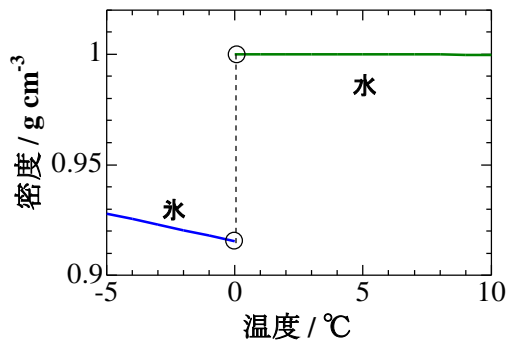
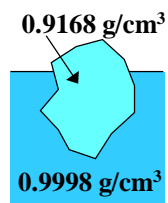
強固だけれどスカスカの状態



空隙が減って充填率が高い

水の性質-1

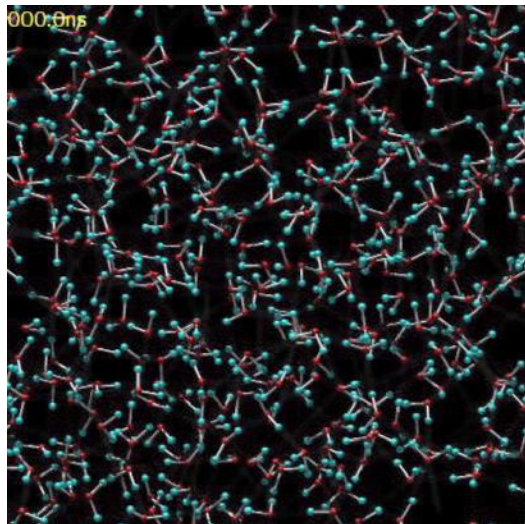
● 0°Cでは氷の方が軽い



物質	液体密度	固体密度	融点
水銀	13.55	14.19	-38.9
鉄	7.04	7.87	1535
Cl ₂	1.507	2.03	-101.0
アルゴン	1.393	1.65	-189.3
Na	0.928	0.971	97.81
N ₂	0.88	1.03	-209.9

g cm⁻³ °C

分子動力学(MD)計算による氷の生成—大峰さん提供

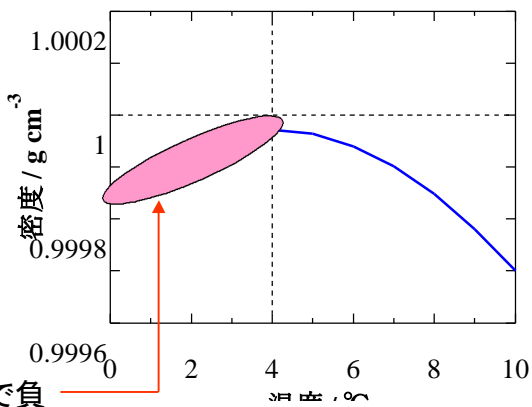


水の性質-2

● 密度 4°Cで最大

光吸収によって加熱されて音が出る場合には、4°Cで音が消える！

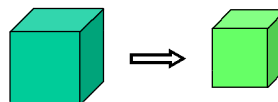
密度の粗密波



● 熱膨張係数 0-4°Cで負

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_p$$

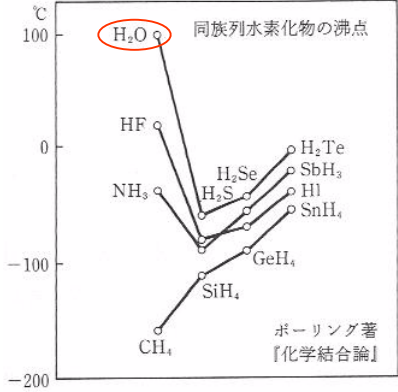
通常は正、理想気体では $3 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$



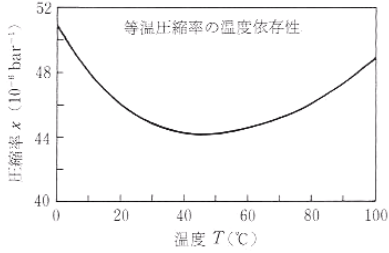
温度を上げると縮む！

水の性質-3

- 沸点
 - 同族列水素化物中で最高



- 等温圧縮率
 - 40°C付近で極小



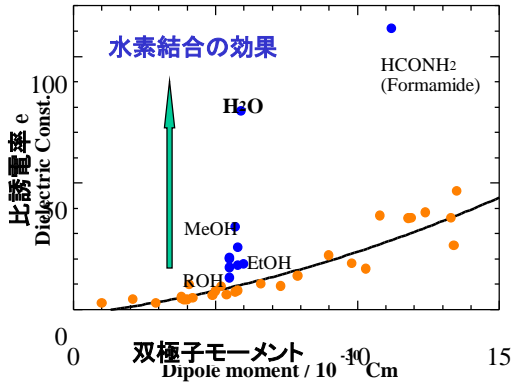
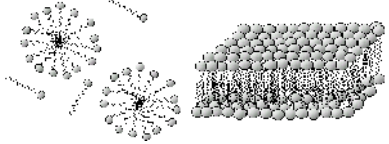
$$c = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

通常は温度と共に上昇する

水の性質-4

水は極性の強い溶媒
 ||
 大きな誘電率
 ↓
 イオンを溶かす。

Na⁺やK⁺を溶かし、脂質を溶かさなことは、生体に対して大きな役割を持っている。



化合物	比誘電率 e
ヘキサン	1.89
ベンゼン	2.28
ジクロロメタン	8.9
メタノール	33
アセトニトリル	36.6
水	78

↓ 極性溶媒

水の性質-5

大きな比熱

$$4.18 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$$



地球の全域にわたる気温の安定化に大きく寄与している。

生物の体温の安定化にも大きな寄与をしている。



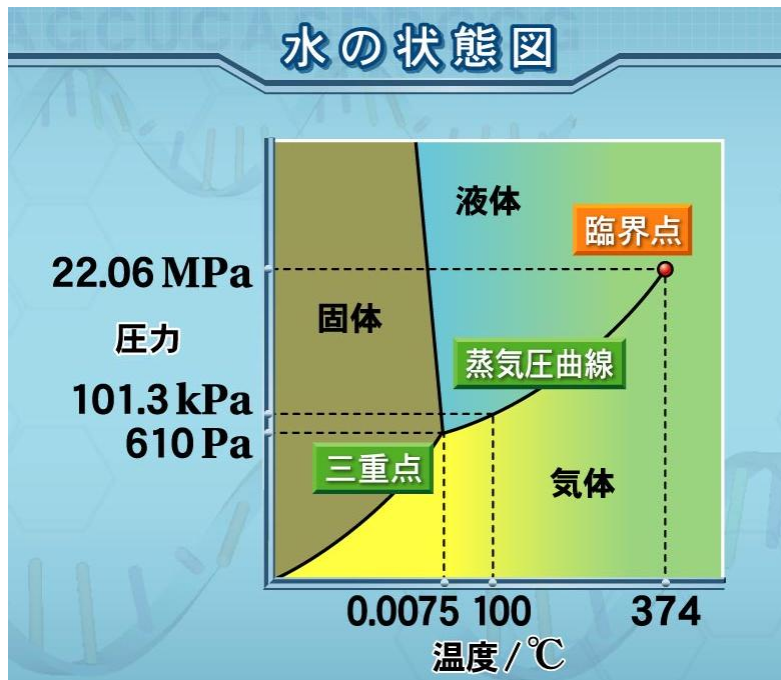
化合物	比熱(J g ⁻¹ K ⁻¹)
銅	0.380
鉄	0.437
石英ガラス	0.84
空気	1.006
エタノール	2.29
水	4.18

比熱の大きさを決める要因

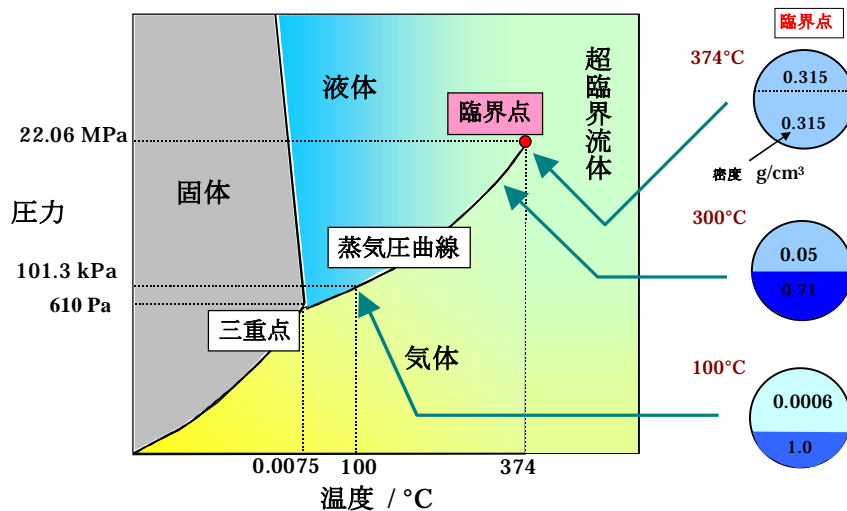
1. 個々の分子の中に収容できるエネルギー
2. 分子間の運動や相互作用エネルギー
—水素結合が大きく寄与



では、**超臨界流体**へと進みましょう。



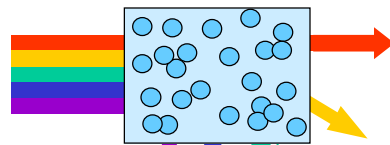
蒸気圧曲線は何故臨界点で止まるのか？



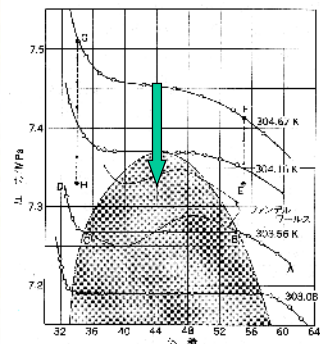
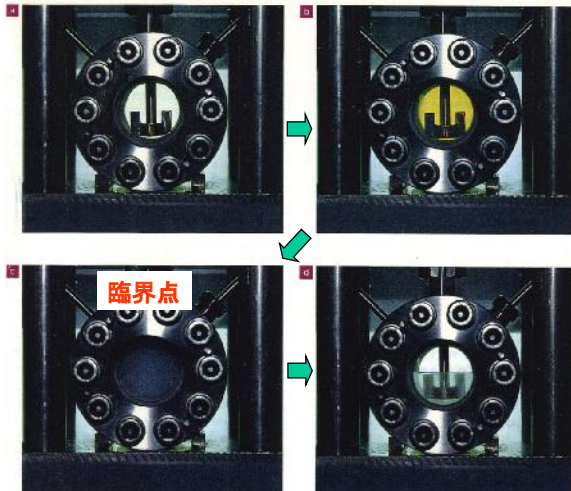
超臨界流体 : 狭義には臨界点直上(高い温度・圧力を持つ)の流体。

臨界点周辺は揺らぎが大きい

光散乱

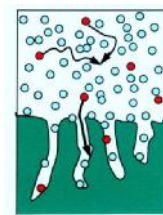


密度揺らぎがあると、短波長の光ほどよく散乱される。

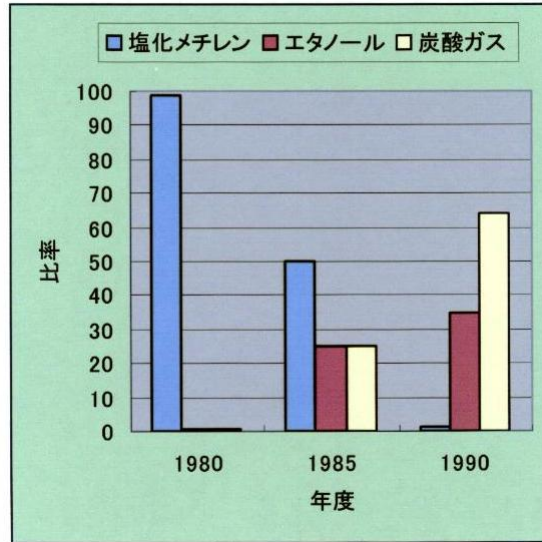


超臨界流体の性質

- クリーンな溶媒 → 食品に使っても安全、環境に優しい
- CO₂, H₂O
- 液体のようにものを溶かす
 気体も良く溶かす } → 反応がよく起こる
- 粘性が小さくサラサラしている → 細孔に入り込んで抽出
- 密度を変えて極性・粘性の調節が可能 → 反応にベストの条件作り
- 溶媒分離の容易さ - CO₂ → 反応生成物の分離



— ホップ抽出法の変遷 —



超臨界CO₂を用いた反応

反応物 → H₂ → 反応器 + 触媒 → 生成物

流体 → (upward) / (downward)

on-line IR

超臨界CO₂を用いる反応の利点

- ① 水素のようなガスを多量に溶かし込める
- ② 粘性が低く、反応物同士が速く拡散して衝突数が増える
- ③ 密度を変えて、反応溶媒の性質を調節できる
- ④ 圧力を下げると、流体は気体となって、生成物と分離できる

触媒を用いた、流通型の反応装置

超臨界水の特徴

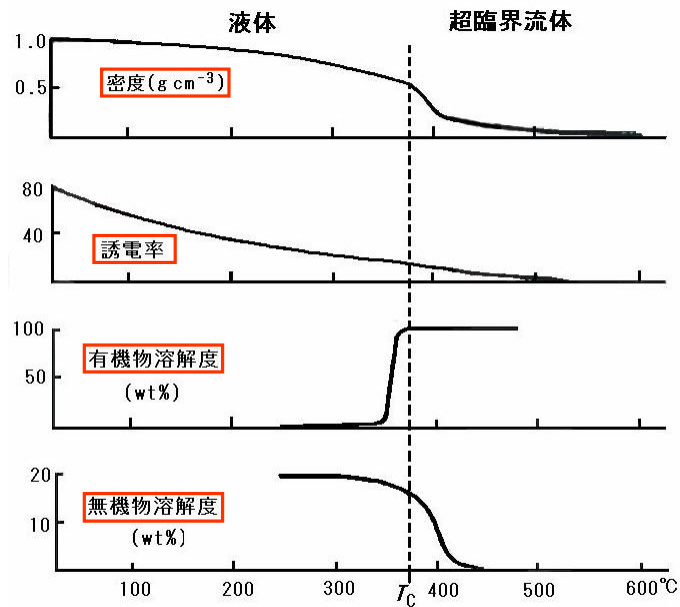
1. 400°C以上の**高温**—反応が進みやすい
—イオン積が大きくなる

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

2. **水素結合**が弱くなっている
密度を下げると水素結合はさらに弱くなる

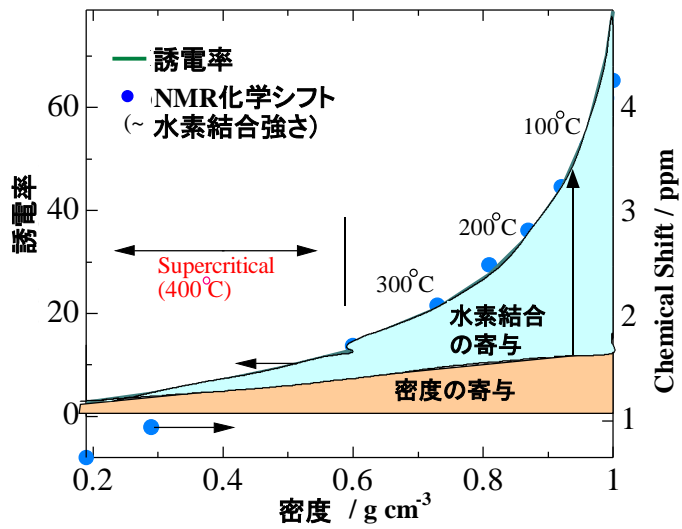


- a. 水同志の結合が弱くなる
—有機物も溶けるようになる
- b. 誘電率が下がる
—イオンが溶けにくくなる



25MPaにおける水の物性の温度依存性

水の誘電率の変化と水素結合の変化

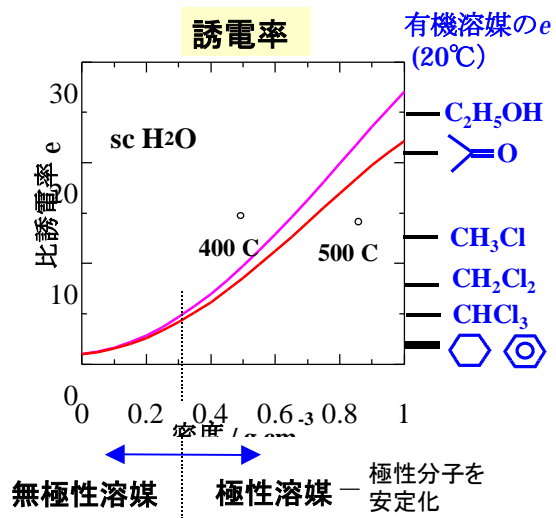


超臨界水中の反応

超臨界水の誘電率は温度と密度につれて大きく変わる。

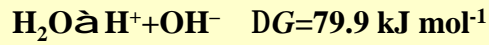


温度と圧力の制御で極性溶媒としても無極性溶媒としても使える



水のイオン積

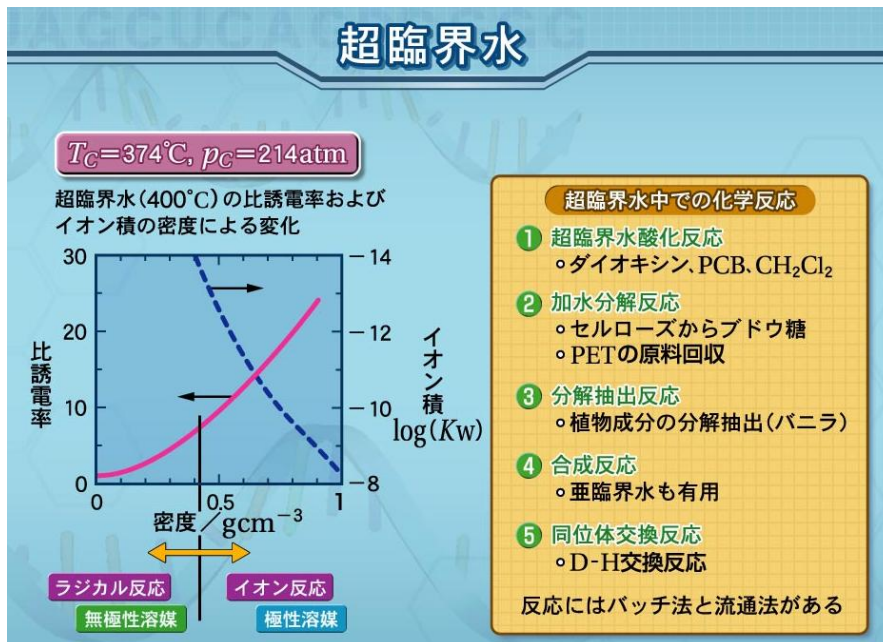
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$



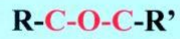
温度が上がると平衡は右に進む

$$25^\circ\text{C} \text{で } K_w = 1.01 \times 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$60^\circ\text{C} \text{で } K_w = 9.61 \times 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 3.1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

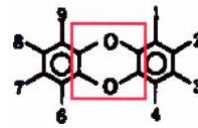
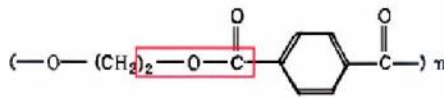


超臨界水は-C-O-C-がお好き

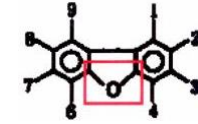
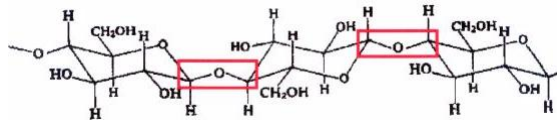


PETボトル → モノマー

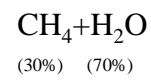
ダイオキシン → HClなどに分解



セルロース → ブドウ糖



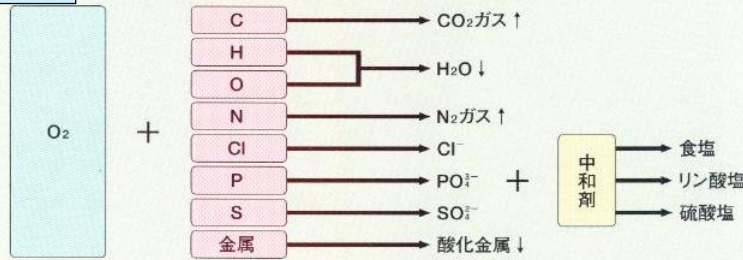
超臨界水酸化



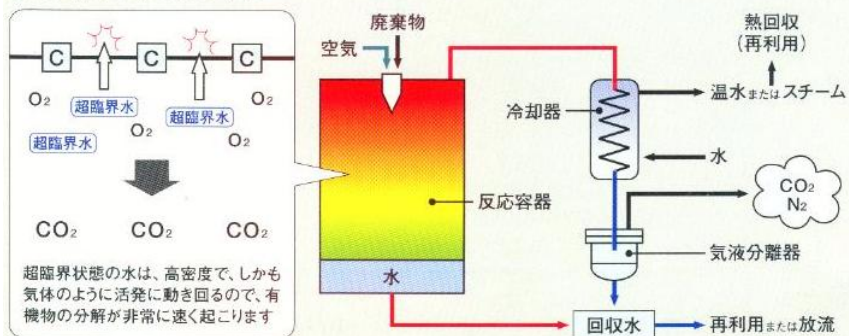
450°C,
1000Bar

O₂ガスを
下から加え
ている

超臨界水酸化

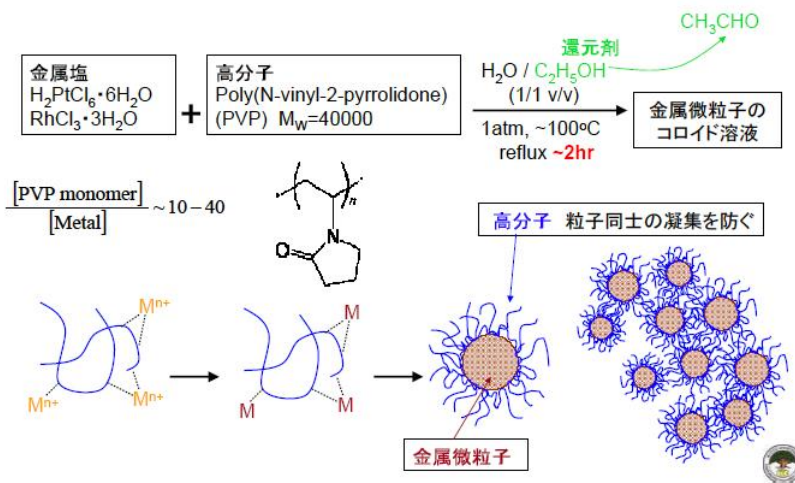


廃棄物処理のしくみ

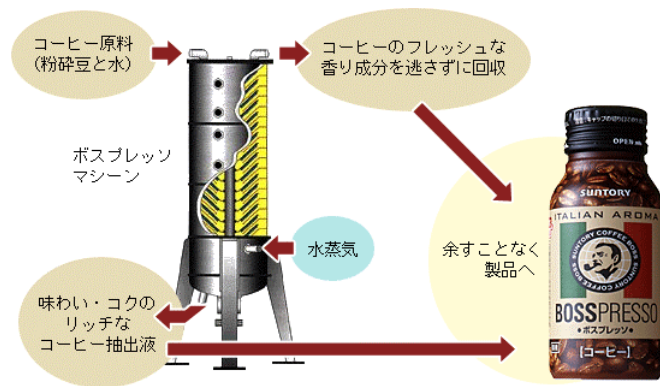


金属微粒子の生成

液相法 化学還元法



高温水蒸気の利用



ちょっと怪しいお話。

天羽 優子:お茶の水女子大学理学部物理科学科富永研究室

水商売ウォッチング

<http://atom11.phys.ocha.ac.jp/wwatch/intro.html>

マイナスイオン

$O_2^-(H_2O)_n$?よりは、むしろ帯電した水滴 $(H_2O)_n^-$

対イオンは $H_3O^+(H_2O)_n$ 、 $NH_3^+(H_2O)_n$

レナード効果—水滴の衝突、飛散、電気二重層で電荷分離

コロナ放電— O_3 生成の可能性

超音波—キャビティ中での高温状態

健康上の問題: プラシーボ効果

オゾンによる毒性

2004年頃にはブームが去る。電機メーカーも宣伝中止

π ウォーター

ごく微量の二価三価鉄塩に誘導された、人間ばかりでなくすべての生物の細胞内にある生体構成水に近い働きをする水です？

山下博士の研究をもとに塩化鉄＝塩化第一鉄($FeCl_2$)と塩化第二鉄($FeCl_3$)を配合し...？

高機能ACM π ウォーターの持つ情報を、セラミックに焼結させたものが「 π 化セラミック」です。

π 化セラミックに水を接触させることで水に情報を転写し、ACM π ウォーターを生成します。??

水中のクラスターが細分化した水？

クラスターの実測技術はない

クラスターが小さいと健康にどのような影響を与えるかは不明。

磁気処理水

磁界が中性の水に与える影響

水は反磁性体(磁化しない)、磁場の影響は磁場中のみ
イオンを含む水に与える影響

少量の電気分解は起こるかも。OHを生成して微アルカリに。

水クラスターに与える影響

クラスターも反磁性体。

クラスターの大きさは分光学的には解らない。

クラスターを細分化する原動力が解らない。

クラスターの寿命は？

磁場の強さ

磁界の強さが弱すぎる。(ネオジム磁石で5000gauss=0.5T)

MRIでは数テスラーに及んでいる)