

# 極性溶液への対応状態理論の適用

村上幸夫\*, 藤代亮一\*

(昭和52年4月19日受理)

## Corresponding State Theory and Excess Enthalpy for a Polar and a Nonpolar Solution

Sachio Murakami\* and Ryoichi Fujishiro\*

Recently, excess enthalpies of polar-nonpolar liquid mixtures were measured and discussed qualitatively in our laboratory. In order to discuss the thermochemical behaviors of their solutions quantitatively, the free volume theory was extended to the polar-nonpolar liquid mixture using the so-called Scott's two fluid model. The resulting expression for excess enthalpy consists of three contributions of dispersion, dipole-dipole and dipole-induced dipole interactions. It was compared with the experimental excess enthalpies for CCl<sub>4</sub>-*cis*-dichloroethylene, dichloroethylene isomers mixtures, and chlorobenzene, *o*- and *m*-dichlorobenzene-cyclohexane and -benzene systems. It was found that the molecular orientation in solution was predicted from an adjustable parameter  $m$ .

最近、我々の研究室では極性液体を含む二成分溶液の混合熱を測定し、定性的な考察を行ってきた<sup>1,2)</sup>。極性液体、特にアルコールを含む溶液の分子論的な取扱いは純粋液体についての取扱いが不十分なこともあって未だ十分に行われていない。このような極性溶液によく適用される理論として1952年、Barkerによって提案された格子模型による準化学平衡的な取扱いは<sup>3)</sup>。しかしこの理論には、系が複雑になれば多くのパラメーターが式の中に入り、かなりの任意性をともなう欠点がある。一方、Prigogine<sup>4)</sup>、Flory<sup>5)</sup>、Prausnitz<sup>6)</sup>らはセル模型または自由容積理論に基づき純粋液体に対する分配関数を組立てて、これを対応状態の原理を用いて溶液に拡張している。このような取扱いは主として分散力のみが分子間力として働く無極性液体からなる溶液に適用される。

最近、Winnickはポテンシャルエネルギーが分散力と双極子間力からなるとして、Prausnitzらの理論を拡張し、水、アルコール、ケトン、炭化水素からなる溶液系に適用している<sup>7)</sup>。

この論文ではWinnickと同様、極性液体に働く分子間ポテンシャルが分散力と双極子間力からなると考え、Flory-Pattersonの対応状態理論を極性溶液に適用で

きるように拡張し、以前に定性的な考察を行った *cis* および *trans*-ジクロロエチレン、四塩化炭素からなる系ならびにクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、シクロヘキサン、ベンゼンからなる系に適用し、比較検討した。

## 理 論

### 1. Floryの自由容積理論

Floryの自由容積理論によると、配置分配関数  $z$  は式(1)と書くことができる。

$$z = z_{\text{comb}} \cdot [r(v^{1/3} - v^*{}^{1/3})^3]^{Nrc} \exp(-E_0/kT) \quad (1)$$

ここで  $z_{\text{comb}}$  は分子の配置の仕方に関係のある因子であり、 $r$ 、 $v$ 、および  $v^*$  はそれぞれ幾何学的因子、セグメント当りの体積および実体積である。また  $N$  は分子の数、 $r$  は分子内のセグメント数、 $3c$  はセグメント当りの外部自由度である。 $E_0$  は分子間エネルギーで式(2)で表わされる。

$$E_0 = \bar{u}U^* = -(Nr s \eta v^* / 2 v^{*2}) / \bar{v} \quad (2)$$

ここで  $s$  はセグメント当りの分子間接触点の数、 $\eta$  は隣接セグメント対間の相互作用エネルギー、 $N$  は分子数である。また  $\bar{v}$  は換算体積で  $\bar{v} = v/v^*$  で表わされる。

式(1)、(2)と換算変数  $\bar{p} = p/p^* = 2 p v^{*2} / s \eta$ 、 $\bar{T} = T/T^* = 2 v^* c k T / s \eta$  を用いて状態方程式を求めると式

\* 大阪市立大学理学部化学教室: 大阪市住吉区杉本町495  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka  
City University, Sumiyoshi-ku, Osaka, 558 Japan

(3)のようになる。

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (3)$$

圧力  $p=0$  に於ける状態方程式は式(3)より次式のようになる。

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3}-1)/\tilde{v}^{1/3} \quad (4)$$

一成分系に対する上述のような取扱いは、二成分系溶液が対応状態原理に従う場合は同様の取扱いができる。

Floryによる自由容積理論の二成分系溶液への拡張は、Scottの分類によると一流体モデルになるが、二流体モデルを用いても同様の結果が得られる<sup>8)</sup>。無極性液体からなる二成分系溶液の混合のエンタルピー(混合熱)  $H^E$  は次式のようになる<sup>9)</sup>。

$$H^E = x_1 p_1^* V_1^* (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + x_2 p_2^* V_2^* (\tilde{v}_2^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + x_1 V_1^* \theta_2 X_{12} \tilde{v}^{-1} \quad (5)$$

ここで  $\theta_2$  は成分2の表面積分率、 $\tilde{v}_i$ 、 $\tilde{v}$  は成分  $i$  および溶液の換算容積であり、 $V_i^*$  は成分  $i$  のモル当りの実体積である。また  $x_i$  は成分  $i$  のモル分率、 $X_{12}$  は異種セグメント間相互作用エネルギーパラメーターである。

Floryの自由容積理論はこれまで多くの研究者達によって種々の二成分系溶液に適用されてきたが<sup>9)</sup>、最近Patterson<sup>10)</sup>やDelmas<sup>11)</sup>らは純粋液体内での分子の異方性による分子配向効果をもつような溶液には適用できないことを見出している。したがって極性基を分子内にもつような液体からなる溶液では当然分子間に配向効果が生じるのでFloryの自由容積理論では十分に説明できないことが予測できる。そこで我々は極性基をもつ液体からなる溶液に上述のFlory-Pattersonの対応状態理論を適用できるよう拡張した。

## 2. 自由容積理論の極性溶液への適用

極性溶液への対応状態の拡張はPrigogineによってなされている<sup>4)</sup>が、実際の溶液への適用は非常に少ない。Prigogineは極性基をもつ液体分子間に働く双極子間力が分散力に比べ非常に弱いと仮定し、分子は自由回転がおこない得るとして、溶液中では無秩序に混合がゆるされると考えた。したがって双極子間力は分散力に対する摂動項として取扱っている。これによると式(2)の分子間エネルギーは次式のように書き換えられる。

$$E_0 = U^* \tilde{u} = U_0^* (1 + \psi) \tilde{u} \quad (6)$$

$$= -(N r s \eta v^* / 2 v^{*2}) (1 + \psi) / \tilde{v}$$

ここで  $U_0^*$  は式(2)の  $U^*$  で分散力からの寄与であり、 $\psi$  は双極子間力からの寄与である。

今、双極子能率  $\mu_2$ 、分極率  $\alpha_2$  である極性液体と分極率  $\alpha_1$  の無極性液体からなる溶液の全エネルギーを考えると式(7)のように書ける。

$$E_0 / L = \langle U^* \rangle \tilde{u} = \{ \sum N_i r_i s_i \langle \gamma \rangle v^* / 2 v^{*2} \} \tilde{u} / L \quad (7)$$

ここで  $\langle U^* \rangle$  は溶液のエネルギーに対する特性値である。また  $\langle \gamma \rangle$  は溶液中に於ける隣接セグメント対間の相互作用エネルギーで次式で表わすことができる。

$$\langle \gamma \rangle = \theta_1 \langle \gamma_1 \rangle + \theta_2 \langle \gamma_2 \rangle \quad (8)$$

$$\langle \gamma_1 \rangle = \theta_1 \gamma_{11} + \theta_2 \gamma_{12} (1 + \psi_{21}') \quad (9)$$

$$\langle \gamma_2 \rangle = \theta_2 \gamma_{22} (1 + \psi_2) + \theta_1 \gamma_{12} (1 + \psi_{21}') \quad (10)$$

式(9)、(10)を式(8)に代入して、 $\eta$  と  $\eta\psi$  の2つに分けて整理すると式(11)に書き換えられる。

$$\langle \eta \rangle = \theta_1 \gamma_{11} + \theta_2 \gamma_{22} - \theta_1 \theta_2 (\gamma_{11} + \gamma_{22} - 2 \gamma_{12}) + \theta_2^2 \gamma_{22} \psi_2 + 2 \theta_1 \theta_2 \gamma_{12} \psi_{21}' \quad (11)$$

$$= \theta_1 \gamma_{11} + \theta_2 \gamma_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta \gamma + \theta_2^2 \gamma_{22} \psi_2 + 2 \theta_1 \theta_2 \gamma_{12} \psi_{21}' \quad (12)$$

但し、 $\Delta \gamma = \gamma_{11} + \gamma_{22} - 2 \gamma_{12}$  とした。したがって式(7)の  $\langle U^* \rangle$  は次式になる。

$$\langle U^* \rangle = \frac{(N_1 r_1 s_1 + N_2 r_2 s_2) v^*}{2 v^{*2} L} [\theta_1 \gamma_{11} + \theta_2 \gamma_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta \gamma + \theta_2^2 \gamma_{22} \psi_2 + 2 \theta_1 \theta_2 \gamma_{12} \psi_{21}'] \quad (13)$$

ここで  $N_i = L x_i$  および  $\theta_i = N_i r_i s_i / \sum N_i r_i s_i$  とすると式(13)は次のようになる。

$$\langle U^* \rangle = \frac{1}{2 v^{*2}} [x_1 r_1 s_1 \gamma_{11} + x_2 r_2 s_2 \gamma_{22} - x_1 r_1 s_1 \theta_2 \Delta \gamma + x_2 r_2 s_2 \theta_2 \gamma_{22} \psi_2 + 2 x_1 r_1 s_1 \theta_2 \gamma_{12} \psi_{21}'] \quad (14)$$

式(14)における  $\psi_2$  および  $\psi_{21}'$  はそれぞれ双極子間力  $E_{dd}$  からの寄与と異種分子間による双極子-誘起双極子間力、 $E_{din}$  からの寄与であるのでWinnickの定義である次式を用いる。

$$E_{dd} = m \mu_i^4 / RT V_i^{*2} \quad (15)$$

$$E_{din} = m' \mu_i^2 \alpha_j / V_i^* V_j^* \quad (16)$$

ここで  $\mu_i$ 、 $V_i^*$  および  $\alpha_j$  はそれぞれ成分  $i$  の双極子能率、モル当りの実体積であり、また成分  $j$  の分極率である。 $R$  は気体定数である。 $m$  は定数でWinnickによると通常の液体では  $\mu$  の単位としてデバイ単位、 $R$  の単位として  $\text{cal}/\text{K mol}$  を用いると  $1.0 \times 10^7$  となる。 $m'$  は同様に定数である<sup>7)</sup>。式(15)、(16)およびFloryの定義にしたがうと次式のように置くことができる。

$$s \eta = 2 v^{*2} p^*, \quad s_1 \Delta \gamma = 2 v^{*2} X_{12} \quad (17)$$

$$s_2 \gamma_2 \psi_2 = 2 m \mu^4 v^{*2} / RT (r_2 v^*)^3 \quad (18)$$

$$s_1 \gamma_{12} \psi_{21}' = 2 v^{*2} m' \mu_2^2 \alpha_1 / (r_2 v^*) (r_1 v^*)^2 \quad (19)$$

式(17)~(19)を式(14)に代入すると式(20)が求まる。

$$\langle U^* \rangle = x_1 p_1^* V_1^* + x_2 p_2^* V_2^* - x_1 \tilde{V}_1^* \theta_2 X_{12} + x_2 \theta_2 m \mu^4 / RT V_2^{*2} + 2 x_1 \theta_1 m' \mu_2^2 \alpha_1 / V_1^* V_2^* \quad (20)$$

これより式(7)は式(21)に書き換えられる。

$$E_0 / L = \langle U^* \rangle \tilde{u} = - \frac{1}{\tilde{v}} [x_1 p_1^* V_1^* + x_2 p_2^* V_2^* - x_1 \tilde{V}_1^* \theta_2 X_{12}$$

$$+x_2\theta_2 m\mu^4 / RTV_2^{*2} + 2x_1\theta_2 m'\mu_2^2\alpha_1 / V_1^*V_2^* \quad (21)$$

二成分溶液の混合のエンタルピー(混合熱)  $H^E$  は一般に次式で表わされる。

$$H^E = U^E = \langle U^* \rangle \tilde{v} - x_1 U_1^* \tilde{v}_1 - x_2 U_2^* \tilde{v}_2 \quad (22)$$

したがって極性溶液の  $H^E$  は式(2), (6), (21)より次式のようになる。

$$H^E = x_1 p_1^* V_1^* (1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}) + x_2 p_2^* V_2^* (1/\tilde{v}_2 - 1/\tilde{v}) + x_1 V_1^* \theta_2 X_{12} / \tilde{v} + x_2 m\mu_2^4 / RTV_2^{*2} (1/\tilde{v}_2 - \theta_2 / \tilde{v}) - 2x_1\theta_2 m'\mu_2^2\alpha_1 / V_1^*V_2^* \tilde{v} \quad (23)$$

式(23)からわかるように最初の3つの項は式(5)の右辺と同じであり、分散力のみが働く無極性液体からなる溶液の混合のエンタルピーを表している。第4, 5項はそれぞれ双極子間力による寄与と双極子-誘起双極子間相互作用からの寄与である。

今、式(21)で極性効果の寄与が全エネルギーの内で非常に小さいと仮定して、Winnickと同様極性効果による項が容積に依存しないとすると<sup>7)</sup>、式(21), (23)は次式のように書き換えられる。

$$-E_0/L = [x_1 U_1^* + x_2 U_2^* - x_1 V_1^* \theta_2 X_{12}] / \tilde{v} + x_2 \theta_1 m\mu_2^4 / RTV_2^{*2} + 2x_1\theta_2 m'\mu_2^2\alpha_1 / V_1^*V_2^* \quad (21')$$

$$H^E = H_0^E + x_2 \theta_1 m\mu_2^4 / RTV_2^{*2} - 2x_1\theta_2 m'\mu_2^2\alpha_1 / V_1^*V_2^* \quad (23')$$

ここで  $U_1^* = p_1^* V_1^*$  であり、 $H_0^E$  は式(5)の右辺である。

一方、極性溶液が対応状態の原理にしたがうとすると溶液の配置の分配関数は次式で表わすことができる。

$$Q = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} [\gamma_1 (v_1^{1/3} - v_1^{*1/3})^3]^{N_1 r_1 c_1} [\gamma_2 (v_2^{1/3} - v_2^{*1/3})^3]^{N_2 r_2 c_2} \times \exp(-E_0/kT) \quad (24)$$

ここで  $E_0$  として(21')を用いると、溶液の状態方程式は無極性溶液のそれとまったく等しくなり、式(3)で表わすことができる。したがって  $\tilde{T}$  に対しても式(4)が成り

立つ。

### 結果と考察

上述の取扱いを実際の系に適用するために、以前我々の研究室で測定した四塩化炭素+シス-ジクロロエチレン、ジクロロエチレン異性体系の混合のエンタルピーを用いて比較した。これらの系に適用するためには純粋液体に対する特性値である  $V^*$ ,  $p^*$ ,  $T^*$  および  $\mu_1$ ,  $\alpha_1$  などの値が必要である。上記特性値を求めるためには Flory と同様、熱膨張係数  $\alpha_T$  および等温圧縮率  $\kappa$  を用いて式(4)と次式から得られた<sup>9)</sup>。

$$\tilde{v}^{1/3} = \frac{\alpha_T T}{3(1 + \alpha_T T)} + 1$$

$$p^* = \left(\frac{\alpha_T}{\kappa}\right) T \tilde{v}^2$$

計算に用いた  $\alpha_T$ ,  $\kappa$ ,  $V$ ,  $\mu$ , 誘電率  $\epsilon$  と得られた  $\tilde{v}$ ,  $V^*$ ,  $p^*$ ,  $T^*$  は Table 1 に示されている。これらの特性値を用いて式(23')より混合のエンタルピーを求めるのであるが、式中には  $X_{12}$ ,  $m'$  といったパラメーターを含んでいる。したがってこれらのパラメーターを求めるためには非線型最小二乗法を用いて実測値に合う必要がある。しかしここでは、四塩化炭素 + *cis*-ジクロロエチレン系に対しては *cis*-ジクロロエチレンの非摂動液体として双極子能率のない *trans* 体との溶液の混合エンタルピーに一致するような  $X_{12}$  を求めた。得られた  $X_{12}$  を用いて実測の混合エンタルピーに合うように  $m'$  を求めた。異性体溶液の  $X_{12}$  に対しては Berthelot の関係式を用いて求めた後、前記の系と同様にして  $m'$  を計算した。その結果は Table 2 に示されている。これらの計算に於いて  $X_{12}$  および  $m'$  は濃度に依存しないものとして求めたので、実測の  $H^E$  の濃度依存性と計算値のそれとは一致しない。その原因の一つとして成分分子が球状であると仮定したことが考えられる。今 *cis*-ジクロロエチレンが球状でないとして成分分子の表面積の比  $S_1/S_2$  をパラメーターと

Table 1. Parameters for pure liquids at 298 K

	$V$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$10^3 \alpha_T$ K <sup>-1</sup>	$10^6 \kappa$ atm <sup>-1</sup>	$\mu$ D	$\epsilon$	$V^*$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$T^*$ K	$p^*$ J cm <sup>-3</sup>	$\tilde{v}$
Tetrachloromethane	97.09	1.212	109.1	...	2.238	75.28	4730	558.2	1.290
<i>trans</i> -Dichloroethylene	77.79	1.360	117.6	...	2.14	59.06	4476	606.1	1.317
<i>cis</i> -Dichloroethylene	75.99	1.270	101.8	1.76	9.2	58.43	4623	637.5	1.300
Cyclohexane	108.75	1.22	115.5	...	2.02	84.23	4715	532.0	1.291
Benzene	89.43	1.217	98.12	...	2.275	69.25	4720	627.4	1.291
Chlorobenzene	102.24	0.980	58.2	1.54	5.621	82.21	5290	786.7	1.244
<i>o</i> -Dichlorobenzene	113.05	0.850	58.8	2.27	9.93	92.96	5743	645.9	1.216
<i>m</i> -Dichlorobenzene	114.60	0.870	65.5	1.38	5.04	93.90	5664	597.7	1.220

Table 2 Summary of calculation for the dichloroethylene mixtures using equation (23')

System	$X_{12}$ J cm <sup>-3</sup>	$10^4 m'$	$H^E(x_1=0.5)$ J mol <sup>-1</sup>	$\sigma^a)$ J mol <sup>-1</sup>
CCl <sub>4</sub> + trans-dichloroethylene	6.09	...	108.3	0.09
CCl <sub>4</sub> + cis-dichloroethylene	6.09	-9.92	330.4	35.5
trans-Dichloroethylene + cis-dichloroethylene	0.34	-5.81	155.0	14.2

a) Standard deviation for  $H^E$

Table 3 Summary of calculation for the chlorobenzene and dichlorobenzene mixtures using equation (23')

System	$X_{12}$ J cm <sup>-3</sup>	$10^4 m'$	$H^E(x_1=0.5)$ J mol <sup>-1</sup>	$\sigma^a)$ J mol <sup>-1</sup>
Cyclohexane solution				
Chlorobenzene	28.3	-11.4	699.1	14.9
<i>o</i> -Dichlorobenzene	25.3*	-13.6	826.0	19.7
<i>m</i> -Dichlorobenzene	25.3	-31.9	756.3	14.2
Benzene solution				
Chlorobenzene	3.7	7.20	-5.9	0.4
<i>o</i> -Dichlorobenzene	11.4	3.67	163.7	5.7
<i>m</i> -Dichlorobenzene	11.5	3.82	173.6	12.6

\* Used the  $X_{12}$  value of the cyclohexane - *m*-xylene mixture.

a) Standard deviation for  $H^E$

するとかなりの程度まで実測値と一致させることができる。しかし式(23')には多くの仮定が含まれており、特に極性効果が $\bar{v}$ に依存しないとしたこととも $H^E$ の濃度依存性の一致しない原因であろう。更にTable 2よりわかる通り $m' < 0$ である。式(8), (9)に於て $\psi_{21}'$ は異種分子間で仲の良い場合を正にとっているために、これは異種分子間の不安定さを示すもので、*cis*-ジクロロエチレンが純粋状態でもつ双極子の配向による秩序性が溶液中で破壊されをことを意味している。そしてその大きさが四塩化炭素の方が大きいのは分極率の違いに依るのももちろんであるが分子の形の違いによる効果も含まれていると考えられる<sup>10, 11)</sup>。

次にクロルベンゼン、ジクロルベンゼンのシクロヘキサンおよびベンゼン溶液に適用した結果をTable 3に示した。表中の $X_{12}$ ,  $m'$ の求め方はジクロロエチレン+四塩化炭素溶液と同様の方法で行った。クロルベンゼン、ジクロルベンゼンに対する無振動液体としてトルエン、*m*-キシレンを用いた。この表から明らかなように、シクロヘキサン系では $m' < 0$ であるのに対して、ベンゼン系

では $m' > 0$ である。このような結果から前者においては先に考察したシクロエチレン溶液の場合と同様、極性液体が純粋状態でもっていた極性効果による分子配向のために生じた秩序性がシクロヘキサンと混合することにより破壊され、溶液状態が不安定になることを示している。一方、後者に於ては純粋状態でそれぞれの液体もっていた秩序がより一層よくなることを示している。このことはクロルベンゼン+ベンゼン系の混合のエンタルピーが発熱( $H^E < 0$ )であることから明らかである。しかし $m'$ の大きさについてそれぞれの系を比較すると、極性液体分子の双極子能率の大きさと一致しない。したがって $m'$ が双極子-誘起双極子間相互作用による寄与に対する尺度だけでなく、他の寄与-例えば分子の形-も含んでいると考えねばならない。

以上、Floryの自由容積理論を二流体モデルを使って極性溶液に適用できるように拡張し、 $m'$ が極性分子の溶液中での分子配向による秩序性に対する尺度となることがわかった。しかし、 $m'$ はあくまでも実測に一致させるパラメーターであり、他の熱力学的諸量についても同じ $m'$ の値を用いて説明する必要がある。したがってこのような取扱いの妥当性については今後、多くの系の種々の熱力学的諸量について適用することにより明らかにしたい。

## 文 献

- 1) R. Tanaka, S. Murakami, R. Fujishiro, *J. Chem. Thermodyn.* 5, 777 (1973)
- 2) R. Tanaka, S. Murakami, R. Fujishiro, *J. Chem. Thermodyn.* 6, 209 (1974).
- 3) J. A. Barker, *J. Chem. Phys.* 20, 1526 (1952).
- 4) I. Prigogine, A. Bellmans, V. Mathot, "The molecular theory of solutions", North-Holland, Amsterdam (1957).
- 5) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3507, 3515 (1964); A. Abe, P. J. Flory, *ibid* 87, 1838 (1965).
- 6) H. Renon, C. A. Eckert, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6, 52 (1967); 7, 333 (1968).
- 7) J. Winnick, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11, 209 (1972); 12, 203 (1973).
- 8) D. Patterson, G. Delmas, *Trans. Faraday Soc.* 66, 98 (1970).
- 9) S. Murakami, V. T. Lam, G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* 1, 397 (1969); G. Manzini, V. Crescenzi, R. Furlanetto, *Macromolecules* 8, 198 (1975); A. Nakajima, F. Hamada, K. Yasue, K. Fujisawa, T. Shiomi, *Makromol. Chem.* 175, 197 (1974).
- 10) V. T. Lam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrede, *J. Chem. Soc. Faraday II* 70, 1465 (1974).
- 11) G. Delmas, S. Turrell, *J. Chem. Soc. Faraday I* 70, 572 (1974).