

ジメチルアセトアミド+アルカン系の298.15Kにおける熱力学的性質

I. 過剰エンタルピー, 過剰体積および過剰圧縮率

井上 弘基, 小川 英生, 田村 勝利, 村上 幸夫

(平成2年7月30日受理)

Thermodynamic Properties of Dimethylacetamide + Alkane Mixtures at 298.15K I. Excess Molar Enthalpy, Excess Molar Volume and Excess Isothermal Compressibility

Hiroki Inoue, Hideo Ogawa, Katsutoshi Tamura, Sachio Murakami

Excess enthalpies, excess volumes, and excess isentropic and isothermal compressibilities, have been determined at 298.15 K for binary mixtures of dimethylacetamide (DMAC) + an alkane (C_nH_{2n-2} , $n=6\sim 9$) and + cyclohexane. The phase separation was found for these mixtures, except for the cyclohexane mixture. Excess volumes are positive for these mixtures, except for the higher mole fraction of the hexane mixture. On the other hand, excess compressibilities for these mixtures are large and negative. This is unusual behavior in relation of excess volume to excess compressibilities. The results are discussed in terms of contributions from not only the dipolar-dipolar interaction in addition to the dispersional interaction but also the change of the molecular packing between the pure and the solution states.

1. 緒言

極性液体を含む2成分溶液の熱力学的性質は成分分子間の相互作用が全濃度領域で非常に複雑であるため強い関心もたれてきた。一般に極性溶液は純粋状態と溶液状態で成分分子間の相互作用が大きく変化するため溶液の性質が理想性から大きく偏り、過剰熱力学量 X^E が溶液濃度 (モル分率) x_1 に対して複雑な依存性を示す。例えば、極性液体+アルカン系の過剰定圧熱容量 C_p^E は W 型の濃度依存を示す場合がある¹⁾。即ち、

$C_p^E-x_1$ 曲線に2つの極小にはさまれた1つの極大が存在する。このような系では過剰エンタルピー H^E や過剰 Gibbs エネルギー G^E が極端に大きく、等モル附近で $H^E = 1\sim 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $G^E = 0.8\sim 1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ にもなる。その結果、過剰エントロピー S^E は正の符号をもつ。

我々は最近、アセトン+ヘプタン, +ベンゼンおよびトリクロルメタン系の熱力学的性質を調べる目的で、 H^E , V^E , C_p^E および過剰圧縮 K^E を 298.15K で測定した^{2),3)}。上述の系の内アセトン+ヘプタン系については W 型の $C_p^E-x_1$ 曲線を予想したが、全濃度領域で $C_p^E > 0$ で W 型の C_p^E 曲線を示さなかった。しかし、濃度の両端附近では C_p^E 曲線の勾配が零から正へ大きく変化することが見出された。

一般に $H^E \gg 0$, $G^E \gg 0$ の系では上部臨界現象を示し、2相分離が生じる。本論文ではどのような極性液体を含む溶液系で C_p^E が W 型の濃度依存を示すか

大阪市立大学理学部化学科

〒558

大阪市住吉区杉本3-3-138

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Osaka City University

3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558, Japan

調べるためにジメチルアセトアミド (DMAC) + アルカン (C_nH_{2n+2} , $n=6\sim 9$) 系の H^E , V^E , K^E を 298.15 K で測定した。

2. 実験

2.1 測定

H^E の測定には LKB 社製フロー形熱量計 (LKB 107001) が使われた。熱量計本体は恒温性をよくするために $\pm 0.5\text{mK}$ の温度制御のできる水槽内に入れた。試料は定速性のよい、ノイズの少ないピストンポンプを用いて、測定セルに導入した⁹⁾。操作法については最近の我々の研究室からの論文に書かれている⁹⁾。この熱量計の精度は 0.4% 以下の誤差であることが確認されている。

V^E および過剰断熱圧縮率 κ_s^E は、試料溶液の密度 ρ および音速 u を測定し、求めた。これらの装置については既に発表されている^{6),7)}。 ρ の再現性は $3 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以内であり、 u の誤差は $0.9 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であった。

2.2 試料

本研究で用いた試料は和光純薬工業製の特級試薬を精製して使用した。即ち、市販の特級試薬のジメチルアセトアミド (DMAC) は沸点附近 (437~439K) に不純物を少量含んでいるのでテフロン製スピリングバンド精留塔を用いて 6.0KPa 程度の減圧下で精留を行った。

炭化水素は 1.2m または 2m の精留塔を用いて常圧で蒸留した。

これらの精製した試料の純度は分析用ガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-3BT) で調べた。DMAC に対しては TSG-1 カラムを用い、不純物の確認を行った。一方、炭化水素についてはシリコンカラムを用いた。分析結果は 99.98 モル% 以上の純度であることが確認された。

使用した試料の物理定数を Table 1 に示す。

Table 1 Thermodynamic properties of materials at 298.15K

material	DMAC	hexane	octane	cyclohexane	heptane	nonane
$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.93634	0.65480	0.69850	0.77388	0.67952	0.71391
$u / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	1456.0	1077.7	1172.8	1253.8		
$\kappa_s^E / (\text{TPa}^{-1})$	503.8	1315.0	1040.8	822.0		
$\kappa_T^E / (\text{TPa}^{-1})$	639.1	1678.2	1294.5	1129.3		
$C_p^E / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	173.52	196.88	254.2	156.0		

3. 結果と考察

測定はすべて 298.15K で行われた。 H^E の測定は DMAC + C_nH_{2n+2} ($n=6\sim 9$) について行われた。一方、 V^E および κ_s^E に対しては $n=6, 8$ についてのみ行われた。 V^E は溶液の密度より次式によって求めた。

$$V^E = \frac{1}{\rho} (x_1 M_1 + x_2 M_2) - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

ここで ρ , ρ_i , x_i , M_i はそれぞれ溶液および i 成分の密度, モル分率, モル質量である。また, κ_s^E は溶液の音速 u と密度より次式を用いて求めた。

$$\kappa_s = 1 / (\rho u^2) \quad (2)$$

$$\kappa_s^E = \kappa_s - \kappa_s^{id} \quad (3)$$

$$\kappa_s^{id} = \kappa_T^{id} - (\alpha^{id})^2 V^{id} T / C_p^{id} \quad (4)$$

$$\kappa_T^{id} = (1/V^{id}) [x_1 V_1^* \kappa_{T,1}^* + (1-x_1) V_2^* \kappa_{T,2}^*] \quad (5)$$

$$\alpha^{id} = (1/V^{id}) [x_1 V_1^* \alpha_1^* + (1-x_1) V_2^* \alpha_2^*] \quad (6)$$

$$V^{id} = x_1 V_1^* + (1-x_1) V_2^* \quad (7)$$

$$C_p^{id} = x_1 C_{p,1}^* + x_2 C_{p,2}^* \quad (8)$$

ここで T は温度であり, V_i^* , $C_{p,i}^*$ は i 成分のモル体積および定圧モル熱容量である。また, α_i^* , $\kappa_{T,i}^*$ は i 成分の膨張係数および等温圧縮率である。過剰等温圧縮率 κ_T^E は次式より求めた。

$$\kappa_T^E = \kappa_T - \kappa_T^{id} \quad (9)$$

$$\kappa_T = \kappa_s + (\alpha)^2 VT / C_p \quad (10)$$

ここで式(10)は溶液の熱力学量である。但し, α については $\alpha^E = 0$ と仮定し, $\alpha = \alpha^{id}$ として計算した¹⁾。

H^E および上述の式を用いて得られた V^E , κ_s^E , κ_T^E の結果は Tables 2~5 に示す。これらの測定結果を最小二乗法を用いて Redlich-Kister 型多項式 (式(11)) で整理した結果を標準誤差 s と共に Table 6 に示す。

$$X^E = x_1 (1-x_1) \sum A_i (1-2x_1)^{i-1} \quad (11)$$

ここで, X^E は過剰熱力学量 H^E , V^E , κ_s^E , κ_T^E である。

Figs. 1~4 は各測定濃度における H^E , V^E , κ_s^E , κ_T^E を示す。

Table 2 Excess enthalpies of DMAC+alkane at 298.15K

x_1	$\frac{H^E}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{H^E}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$
x_1 DMAC + (1- x_1) hexane			
0.02000	226	0.76000	1224
0.04000	392	0.78000	1175
0.06000	566	0.80000	1113
0.08000	698	0.82000	1036
0.10000	810	0.84000	951
0.12000	912	0.86000	864
0.14000	1003	0.88000	761
0.16000	1081	0.90000	654
		0.92000	539
		0.94000	419
		0.96000	285
		0.98000	151
x_1 DMAC + (1- x_1) heptane			
0.02000	224	0.84000	1023
0.04000	405	0.86000	941
0.06000	581	0.88000	838
0.08000	718	0.90000	725
0.10000	843	0.92000	600
0.12000	951	0.94000	460
0.14000	1042	0.96000	323
		0.98000	166
x_1 DMAC + (1- x_1) octane			
0.02000	229	0.88000	877
0.04000	427	0.90000	782
0.06000	600	0.92000	658
0.08000	740	0.94000	513
0.10000	860	0.96000	355
0.12000	982	0.98000	184
0.14000	1077		
x_1 DMAC + (1- x_1) nonane			
0.01000	133	0.90000	779
0.01999	228	0.91000	736
0.03000	326	0.92000	686
0.04000	418	0.93000	626
0.05000	522	0.94000	557
0.06000	608	0.95000	477
0.07000	687	0.96000	389
0.08000	756	0.97000	299
0.90000	826	0.98000	204
0.10000	891	0.99000	106
0.11000	950		

Figs 1~4の実線はTable 2の係数 A_i を用いて、式(1)から計算された X^E を示している。

表、および図からわかるように今回測定されたDMAC+アルカン系では $0.15 < x_1 < 0.8$ 附近では2相分離している。DMAC分子は双極子能率が非常に大きく($\mu=3.81\text{D}$)、分散力以外に双極子-双極子間相互作用が強い、同種分子間に強い引力的相互作用が働いている。アルカンによってこの強い相互作用を切断するためには大きなエネルギーを必要とするので、 H^E は大きな吸熱の値をとることになる。異種分子間相互作用に比べ同種分子間相互作用が極端に強い場合には混合により互いに混ざり合うよりも、相分離の方が安定に存在する。また、 n が大きくなる程、 H^E は正の方へつれるのはアルカン分子の大きさの違いによるものと考えられる。DMAC+シクロヘキサン系の298.15 Kにおける H^E は最大値で約 $1700\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり⁸⁾、今回のアルカン系が相分離をしないとすれば、同程度もしくはそれ以上の大きな値を示すと考えられる。

Table 3 Excess volumes of DMAC+alkane at 298.15K

x_1	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
x_1 DMAC + (1- x_1) hexane			
0.01994	0.046	0.80700	-0.052
0.03877	0.075	0.84548	-0.074
0.05975	0.095	0.89288	-0.062
0.07830	0.108	0.90319	-0.063
0.09900	0.115	0.90466	-0.058
0.13728	0.120	0.91408	-0.053
0.15677	0.113	0.93798	-0.043
		0.96507	-0.034
x_1 DMAC + (1- x_1) octane			
0.01681	0.064	0.87692	0.158
0.03915	0.133	0.89687	0.134
0.05935	0.183	0.91636	0.109
0.07873	0.222	0.94269	0.077
0.10369	0.265	0.95185	0.065
0.12323	0.294	0.97982	0.027
x_1 DMAC + (1- x_1) cyclohexane			
0.05097	0.250	0.54541	0.759
0.14701	0.517	0.64974	0.689
0.25194	0.665	0.74962	0.561
0.34617	0.737	0.85210	0.330
0.44743	0.770	0.94642	0.137

Table 4 Excess isentropic compressibilities of DMAC+alkane at 298.15K

x_1	$\frac{\kappa_s^E}{\text{TPa}^{-1}}$	x_1	$\frac{\kappa_s^E}{\text{TPa}^{-1}}$
x_1 DMAC + (1- x_1) hexane			
0.01994	-5.6	0.80700	-78.1
0.03877	-10.6	0.84548	-68.5
0.05975	-16.1	0.89288	-52.5
0.07830	-20.9	0.90466	-47.9
0.09900	-26.2	0.91408	-43.9
0.13728	-34.8	0.93798	-33.2
0.15677	-37.7	0.96507	-19.6
x_1 DMAC + (1- x_1) octane			
0.01681	0.3	0.87692	-23.9
0.03915	-0.5	0.89687	-21.6
0.05935	-1.3	0.91636	-18.5
0.07873	-2.0	0.94269	-14.0
0.10369	-3.2	0.95185	-12.0
0.12323	-3.9	0.97982	-5.5
x_1 DMAC + (1- x_1) cyclohexane			
0.05097	4.9	0.54541	1.0
0.14701	8.1	0.64974	-1.9
0.25194	7.9	0.74962	-4.4
0.34617	6.3	0.85210	-4.3
0.44743	3.7	0.94642	-2.5

Table 5 Excess isothermal compressibilities of DMAC+alkane at 298.15K

x_1	$\frac{\kappa_T^E}{\text{TPa}^{-1}}$	x_1	$\frac{\kappa_T^E}{\text{TPa}^{-1}}$
x_1 DMAC + (1- x_1) hexane			
0.01994	-5.3	0.80700	-78.7
0.03877	-10.4	0.84548	-68.7
0.05975	-16.3	0.89288	-52.3
0.07830	-21.8	0.90466	-47.7
0.09900	-28.0	0.91408	-43.7
0.13728	-38.5	0.93798	-33.0
0.15677	-43.4	0.96507	-19.5
x_1 DMAC + (1- x_1) octane			
0.01681	0.2	0.87692	-24.3
0.03915	-0.7	0.89687	-21.6
0.05935	-1.6	0.91636	-18.3
0.07873	-2.5	0.94269	-13.7
0.10369	-4.1	0.95185	-11.7
0.12323	-5.3	0.97982	-5.4
x_1 DMAC + (1- x_1) cyclohexane			
0.05097	4.3	0.54541	-5.1
0.14701	3.5	0.64974	-3.7
0.25194	-1.6	0.74962	-3.5
0.34617	-5.1	0.85210	-3.1
0.44743	-6.2	0.94642	-2.0

Table 6 Coefficients of the equation (11) and deviation s for the mixtures of DMAC +alkane at 298.15K

system	A_1	A_2	A_3	A_4	s
Excess enthalpy $H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$					
x_1 DMAC+					
(1- x_1) hexane	5889	-443	3580	2420	5
(1- x_1) heptane	6124	-425	4031	1983	4
(1- x_1) octane	5895	-72	5078	1153	7
(1- x_1) nonane	5061	1408	6672	-1096	7
Excess volume $V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$					
x_1 DMAC+					
(1- x_1) hexane	-0.170	0.221	0.768	1.585	0.005
(1- x_1) octane	1.356	0.195	1.277	1.111	0.002
(1- x_1) cyclohexane	3.073	0.205	0.739	1.583	0.011
Excess isentropic compressibility $\kappa_s^E/\text{TPa}^{-1}$					
x_1 DMAC+					
(1- x_1) hexane	-370.8	171.2	-78.5	-126	0.2
(1- x_1) octane	-105.7	91.0	-42.3	54.9	0.2
(1- x_1) cyclohexane	8.2	57.1	13.0	29.7	0.4
Excess isothermal compressibility $\kappa_T^E/\text{TPa}^{-1}$					
x_1 DMAC+					
(1- x_1) hexane	-416.5	112.9	-20.8	57.4	0.2
(1- x_1) octane	-138.1	121.1	-	-	0.3
(1- x_1) cyclohexane	-24.0	-19.8	50.7	114.9	0.4

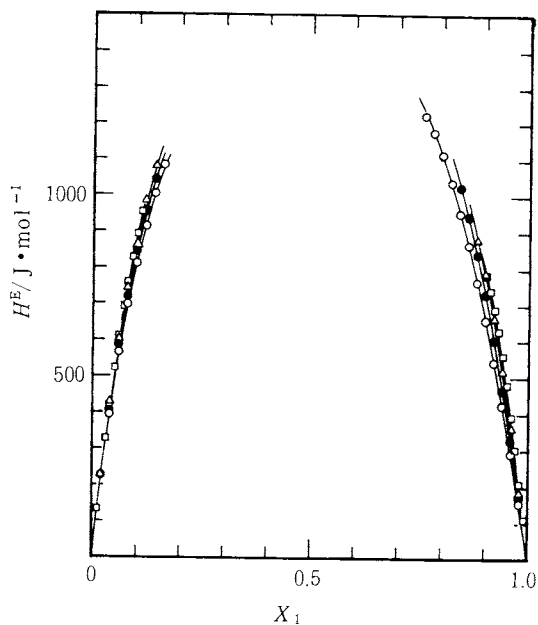


Fig. 1 Excess molar enthalpies for DMAC (1) + C_nH_{2n+2} (2) mixtures at 298.15K. \circ ; $n=6$, \bullet ; $n=7$, \triangle ; $n=8$, \square ; $n=9$. Curves were calculated from Eq. (11) with the coefficients in Table 6.

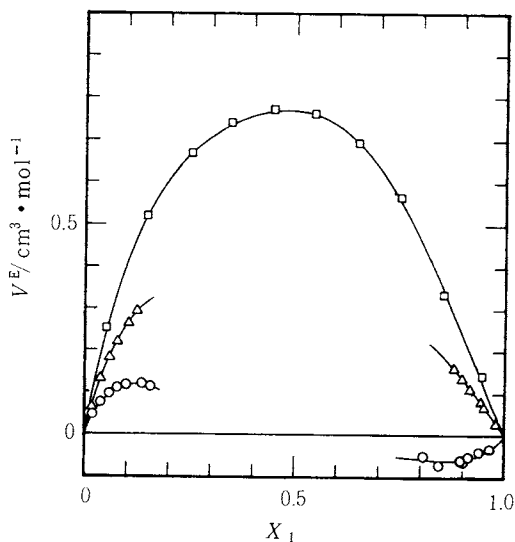


Fig. 2 Excess molar volumes for DMAC (1) + C_nH_{2n+2} (2) and +cyclohexane (2) mixtures at 298.15K. \circ ; $n=6$, \triangle ; $n=8$, \square ; cyclohexane. Curves were calculated from Eq. (11) with the coefficients in Table 6.

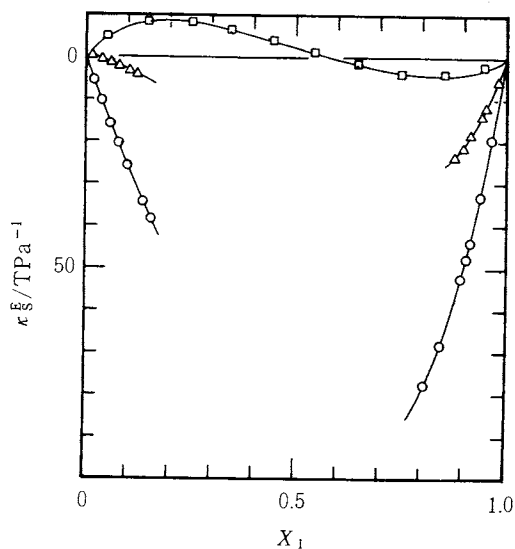


Fig. 3 Excess isentropic compressibilities for DMAC (1) + C_nH_{2n+2} (2) and +cyclohexane (2) mixtures at 298.15K. \circ ; $n=6$, \triangle ; $n=8$, \square ; cyclohexane. Curves were calculated from Eq. (11) with the coefficients in Table 6.

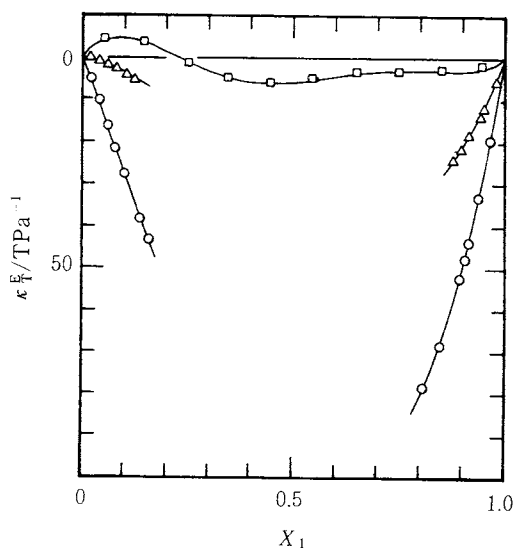


Fig. 4 Excess isentropic compressibilities for DMAC (1) + C_nH_{2n+2} (2) and +cyclohexane (2) mixtures at 298.15K. \circ ; $n=6$, \triangle ; $n=8$, \square ; cyclohexane. Curves were calculated from Eq. (11) with the coefficients in Table 6.

一般に V^E と κ_s^E や κ_T^E は同一の傾向を示すと言われているが今回の系ではその通則がくづれている。ヘキサン系では DMAC の低濃度側で $V^E > 0$ 、高濃度側で $V^E < 0$ である。一方 κ_s^E や κ_T^E は負である。また、オクタン系では $V^E > 0$ で、 κ_s^E と κ_T^E は希薄領域 ($x_1 < 0.02$) を除いて負である。 $V^E > 0$ の原因として、DMAC が純粋状態で双極子-双極子間相互作用により互に分子が強く束縛され、体積が小さくなっていたのが混合によって分子間の束縛が解かれ、体積が膨張したためと考えられる。ヘキサン系で x_1 が濃厚領域で $V^E < 0$ になるのは混合によって DMAC 分子間の束縛があまり解かれずにヘキサン分子が DMAC 分子のかたまりの中に入り込む状態になる結果かも知れない。もしこれが正しいならば、溶液を圧縮しても収縮しにくいいため、 κ_s^E 、 κ_T^E は大きく負の値になり、測定結果と一致する。

しかし、 $V^E > 0$ 、 κ_s^E 、 $\kappa_T^E < 0$ については十分な説明はできないが、溶液状態で分子の再配列が起こり、圧縮しにくい状態になっているのかも知れない。

V^E の濃度依存性が n によって大きく異なるのは成分分子の大きさの違いにより溶液内で分子の充填の仕方が異なるためであろう。分子の形、大きさの相違による V^E の濃度依存性を調べるために DMAC+シクロヘキサン系の V^E および κ_s^E 、 κ_T^E をアルカン系と同様の方法で 298.15K で測定した。その結果を Tables 2~5 に示した。この表から $V^E > 0$ で、最大値 0.77 ($x_1 = 0.5$) である。一方、 κ_s^E や κ_T^E はアルカン系に比べ一桁小さく、 x_1 の増加と共に正から負に変化する。アルカン系に比べ、混合による体積膨張は大きい、圧縮しにくいことがわかる。

4. まとめ

極性溶液の熱力学的性質は成分分子である極性分子 (今回は DMAC) 間に働く双極子-双極子間相互作用の寄与により大きく影響されることがわかる。特に H^E に対する効果は大きく、 $H^E \gg 0$ にし、2 相分離を起こさしている。しかし、 V^E 、 κ_s^E 、 κ_T^E の濃度依存性に対する影響はその他に分子の形、大きさの相違も無視できない。 V^E と κ_s^E や κ_T^E は同符号になると一般的には考えられるが今回の系ではこの通則が成立しない。その原因については明確に説明できないが、溶液状態と純粋状態で分子の充填の仕方が大きく異なり、混合により体積は膨張するが圧縮しにくい状態になると推測される。

文 献

- 1) M. Saint-Victor and D. Patterson, *Fluid Phase Equil.* **35**, 237 (1987).
- 2) Y. Akamatsu, H. Ogawa and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **113**, 141 (1987).
- 3) K. Yamanaka, H. Ogawa and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **169**, 193 (1990).
- 4) K. Ohnishi, I. Fujihara and S. Murakami, *Fluid Phase Equil.* **46**, 59 (1989).
- 5) I. Fujihara, M. Kobayashi and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 1 (1983).
- 6) M. Takenaka, R. Tanaka and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 849 (1980).
- 7) H. Ogawa and S. Murakami, *J. Solution Chem.* **16**, 315 (1987).
- 8) H. Ukibe, R. Tanaka S. Murakami and R. Fujishiro, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 201 (1974).