

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 II. 過剰定圧熱容量

小川英生*, 満尾博明, 井上弘基, 田村勝利, 村上幸夫

(平成3年4月5日受理)

Thermodynamic Properties of Dimethylacetamide + Alkane Mixtures at 298.15 K II. Excess Molar Isobaric Heat Capacity

H. Ogawa*, H. Mitsuo, H. Inoue, K. Tamura and S. Murakami

(Received April 5, 1991)

We have measured excess molar isobaric heat capacities for dimethylacetamide (DMAC) + alkane mixtures at 298.15 K. The result indicates a W-shaped concentration dependence as predicted from the result of extremely high endothermic excess enthalpies for these mixtures.

The W-shaped dependence arises from a positive non-randomness contribution in excess heat capacity. DMAC molecules have large dipole moment and dipolar interaction acts between them as the intermolecular interaction in the pure state. By mixing with hydrocarbon, this interaction is broken and the more energy is required to weaken the dipolar interaction in the solution state than in the pure state.

1. 緒言

過剰エンタルピー H^E や過剰Gibbsエネルギー G^E が極端に大きい系では過剰熱力学量の濃度依存が非常

に複雑な挙動をすることが知られている。例えば、このような系の過剰モル定圧熱容量 C_p^E の濃度依存は2つの極小に挟まれた1つの極大が存在するW型になる。

大阪市立大学理学部化学科:大阪市住吉区杉本3-3-138〒558

*現住所:東京電機大学理工学部化学教室:埼玉県比企郡鳩山町石坂〒350-03

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University

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

*Present address:

Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University

Hatoyama, Hiki-gun, Saitama, 350-03 Japan

前報でジメチルアセトアミド(DMAC)と一連の鎖状炭化水素($(C_{2n}H_{2n+2})$, $n=6\sim 9$)またはシクロヘキサン系の H^E や過剰体積 V^E , 過剰断熱および等温圧縮率 α_s^E , α_f^E を298.15Kで測定し, 報告した¹⁾。シクロヘキサン系以外のアルカン系では2相分離をする領域があり, 均一な溶液になるとすると H^E が $1000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ を越す。また, V^E はヘキサン系ではDMACの低濃度側で正であり, 高濃度側で負になるが, 他の系では全領域で正である。しかし, α_s^E および α_f^E は一般に考えられる V^E と同符号という通則は成立せず, 低濃度領域でわずかに正である以外は負になる。このような結果はDMAC分子間の双極子-双極子相互作用

により比較的密に充填した状態から炭化水素と混合することにより上記相互作用が部分的に破壊され、 $H^E > 0$ になる。一方、体積的效果は成分分子の大きさや形が大きく影響することが判った。

本論文では DMAC+炭化水素およびシクロヘキサン系の溶液状態に密接に関係のある熱力学量である過剰モル熱容量 C_p^E を測定し、 H^E から予想されるように、 C_p^E が W 型の濃度依存をするか確認すると共に、これらの系の溶液状態について詳しく考察する。

2. 実験

2.1 試料

本研究で用いた試料である DMAC および炭化水素は前報で述べた方法で精製した。熱容量測定標準液体である 1-プロパノール (PROH) は和光純薬製特級で、乾燥したモレキュラシーブ 3A で脱水後、新しいモレキュラシーブ 3A と共に 1 m の精留塔を用いて常圧蒸留した。

これら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, GC-3BT) で調べた。DMAC と PROH に対しては TSG-1 (Thermon 1000+KOH) カラムを使用し、一方、炭化水素にはシリコンカラムを用いた。全ての試料は 99.9% 以上の純度をもつことを確認した。

使用した試料の物理定数は Table 1 に示す。

2.2 熱容量測定用フロー形熱量計

C_p^E の測定は我々の研究室で製作されたフロー形熱量計を用いた²⁾。液体用の C_p^E 測定用熱量計として Picker の熱量計がある。彼の熱量計との最も大きな相違は我々の熱量計が双子形の 2 つのセル (参照用と試料用) の両方に 2 本の流路をもつことである。 C_p^E の測定時、2 種類の液体はピストンポンプによって一定の流速で参照セル内の 2 つの流路をそれぞれ流れる。その後、2 液体は混合部分でポンプの流速比に応じた濃

度で混合され、均一な溶液となり、試料セルの片方の流路を流れる。両セル内を流れる液体のモル量は一定である。液体を流した状態で、両セルのヒータ (100Ω, 1/4 W 金属皮膜抵抗) から電気エネルギーを加え、両セルを流れる液体に 1 K の温度勾配が付くように電気量を調整する。この時、両セルの熱容量の違いによる温度差 δT をブリッジ回路で検出し、この δT を零にするようにフィードバック回路が働き、試料セルのヒータの電気量を制御する。 δT が零になった熱的定常状態では両セルを流れる液体の熱容量の比 $C_p(S)/C_p(R)$ はセルに熱損失がなければヒータに流れる電気量と次式の関係が成り立つ。

$$C_p(S)/C_p(R) = P(S)/P(R) = (\Delta P + P)/P \quad (1)$$

ここで括弧内の S, R は試料液体および参照液体を表す。また、常に R を基準にとり $P = P(R)$, $P(S) = P + \Delta P$ で表され、 $\Delta P = P(S) - P(R)$ は両セルの温度勾配を等しくするために加えた電気量である。しかし、実際はヒータに供給された電気量が全て液体の温度上昇に使われず、熱損失 HL (S または R) があるので、その補正が必要である。したがって、式(1)は次のようになる。

$$C_p(S)/C_p(R) = (\Delta P + P - HL(S))/(P - HL(R)) \quad (2)$$

ここで、あらかじめ参照セルの一方の流路のみを使用して、両セルに同一流速で同一液体を流したときの ΔP_0 を求めて常に $\Delta P^c = \Delta P - \Delta P_0$ で補正する。従って、両セルを同一条件で使用する場合、同一特性を持つとみなされるので $HL(S) = HL(R)$ とおくことができる。しかし、実際には参照セルの 2 本の流路に液体を流しているの、1 本の流路だけを使用する試料セルに比べ、セル表面の温度分布が小さくなり、試料セル側からの熱損失と異なり小さくなる。この熱損失の減少分を $\Delta HL(R)$ とすると、式(2)は次式になる。

Table 1 Physical Properties of materials at 298.15 K.

Material	DMAC	hexane	heptane	octane	nonane	cyclohexane	PROH
$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.93635	0.65485	0.67954	0.69860	0.71391	0.77388	0.79965
$u / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	1456.0	1077.7	1172.8	1253.8	1205.9
$\kappa_S / (\text{TPa}^{-1})$	503.8	1315.0	1040.8	882.0	860.0
$\kappa_T / (\text{TPa}^{-1})$	639.1	1678.2	1294.5	1129.3
$C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	173.54	196.88	(224.73)	255.97	286.14	156.01	143.65

$$C_p(S)/C_p(R) = (\Delta P + P - HL(S)) / (P - HL(S) - \Delta HL(R)) \quad (3)$$

成分1および成分2の液体をそれぞれ n_1 および n_2 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) の流速で流すと、 $C_p(R)$ および $C_p(S)$ は次式ようになる。

$$C_p(R) = n_1 C_p^*(1) + n_2 C_p^*(2) \quad (4)$$

$$C_p(S) = (n_1 + n_2) C_p \quad (5)$$

ここで、 $C_p^*(i)$ および C_p は成分 i および溶液の熱容量である。したがって、

$$\begin{aligned} C_p^E / (x_1 C_p^*(1) + x_2 C_p^*(2)) \\ = (C_p(S) - C_p(R)) / C_p(R) \\ = (\Delta P - \Delta HL(R)) / (P - HL(S) - \Delta HL(R)) \end{aligned} \quad (6)$$

熱損失 $HL(S)$ および $\Delta HL(R)$ の評価法については前報で詳しく述べたのでここでは簡単に述べる²⁾。

熱損失は流速や試料の熱容量等にわずかに依存する。これを補正するため次のような方法を用いた。

$$HL(S) = P(S) - (\partial P(S) / \partial Fr(S))^{eff} \quad (7)$$

ここで右辺第2項は有効熱量で両セルに同一物質を流し、試料セルのみの流速 Fr を変化させたときの熱量変化から求める。

$$(\partial P(S) / \partial Fr(S))^{eff} = [dP(S) / dFr(S)] + a + b / [dP(S) / dFr(S)] \quad (8)$$

ここで a および b は装置定数である。このように補正した場合、最も熱容量の正確な文献値と純成分の測定結果がよく一致することが判った。 a , b の値は標準液体(水、ヘプタン、プロパノール)とその文献値を用いて決定した。各流速で得られた $HL(S)$ を最小二乗法で整理して、測定時の熱損失を次式で算出した。

$$HL(S) = h_0 + h_1 Fr \quad (9)$$

一方、 $\Delta HL(R)$ は次式で近似する。

$$\Delta HL(R) = \phi_1 HL(R)_1 + \phi_2 HL(R)_2 \quad (10)$$

ここで ϕ_i は成分 i の流速比 $Fr_i / (Fr_1 + Fr_2)$ であり、 $HL(R)_i$ は Rセルに両流路共同一成分 i を ϕ_i で流したときの熱損失 $HL(S)$ に対する減少分で、 C_p^E 測定とは別に両成分についてそれぞれ検量実験する。 $HL(R)_i$ は Redlich-Kister 型多項式で整理し、 C_p^E 測定時の値を補正する。

試料を送るポンプは自作した定速ピストン形ポンプを使用した。このポンプはヒストンとねじ切りした棒を同軸上に連結し、ナットの回転でヒストンが推進する構造である。ナットは 1/30 の減速ギアを介してステッピングモータにより回転する。モータの回転周波数は V/F コンバータの出力を直接周波数カウンタで

モニターしているので、モータの回転周波数から流速が決まる。較正は一定時間内にポンプから出る水の量を評量する質量法と容量既知の毛细管付きのガラス容器を満たすのに必要な時間を測定する容量法で行った。その結果、両者は 0.05% 以内で一致し、周波数と流速の直線性からの偏差および再現性も共に 0.05% 以内で一致した。

この熱量計は内容積 30dm^3 の恒温槽内に置かれている。恒温槽の温度は測定温度より 0.5K 低く設定され、シリコン温度センサーで $\pm 5 \times 10^{-4}\text{K}$ 以内の精度で制御されている。

純粋液体の定圧熱容量 C_p の測定は熱損失の補正以外は Picker の装置で行う測定法と同じである。両セルの流路の内の1本は閉鎖し、残りの1本の流路を用いて、両セル間に遅延ループを接続する。この方法で得られる熱容量は熱容量既知の標準液体の単位体積当りの熱容量に対する比 $(C_p/V)_S / (C_p/V)_R$ として求まる。下付きの S, R は試料液体および標準液体を表す。本研究では標準液体として、炭化水素に対してはヘプタンを用い、DMAC に対しては PROH を用いた。得られた純粋液体の C_p は Table 1 に示す。

純成分の C_p および溶液の C_p^E の測定誤差はそれぞれ 0.3 および $0.02\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以内である。

3. 結果と考察

DMAC+アルカン ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n=6\sim 9$) と+シクロヘキサン系の C_p^E が 298.15K で測定された。得られた結果は Table 2 に示す。これらの測定結果は最小二乗法を用いて Redlich-Kister 型多項式(式(11))で整理した。

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

ここで x_1 は DMAC のモル分率である。また、括弧内の値は係数の誤差を示す。その結果は標準誤差 s と共に Table 3 に示す。

Fig. 1 および 2 は DMAC+アルカンおよびシクロヘキサン系の各濃度における C_p^E を示す。Fig. 1 の実線は Table 2 の係数 A_i を用いて式(11)から計算された C_p^E を示している。 $0.15 < x_1 < 0.8$ 付近で 2 相分離を示していることがこの図からも判る。Fig. 2 より判るようにシクロヘキサン系の C_p^E は $0.3 < x_1 < 0.8$ 付近で計算曲線と一致しないので、これらの測定値は係数 A_i を求めるとき除外した。この領域では濃度に対して直線的に C_p^E が変化していることが判る。この系の混合エンタルピー $-H^E \sim x_1$ 曲線ではこのような挙動はみられ

Table 2 Excess isobaric heat capacities for DMAC (1)+alkane (2) mixtures at 298.15 K.

x_1	$\frac{C_p^E}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{C_p^E}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
x_1 DMAC + (1- x_1) hexane			
0.01999	-0.097	0.79995	0.655
0.07998	0.713	0.83996	0.121
0.11997	1.795	0.87997	-0.195
0.14996	2.804	0.91998	-0.350
		0.93998	-0.337
		0.97999	-0.173
x_1 DMAC + (1- x_1) heptane			
0.02000	0.134	0.80997	1.416
0.04999	0.697	0.83998	0.727
0.07999	1.443	0.85998	0.367
0.09998	1.969	0.89998	-0.072
0.11998	2.541	0.93996	-0.246
		0.95996	-0.129
		0.98000	-0.114
x_1 DMAC + (1- x_1) octane			
0.02000	0.051	0.85998	0.993
0.04000	0.280	0.86999	0.707
0.07999	0.994	0.87999	0.516
0.11999	1.929	0.89999	0.194
		0.91999	-0.040
		0.95999	-0.152
x_1 DMAC + (1- x_1) nonane			
0.02000	0.074	0.89999	0.535
0.05000	0.522	0.90999	0.318
0.07999	1.224	0.92999	0.003
0.09999	1.728	0.94000	-0.135
0.11999	2.329	0.96000	-0.200
		0.98000	-0.147
x_1 DMAC + (1- x_1) cyclohexane			
0.02500	0.220	0.44997	8.905
0.04999	0.729	0.49996	8.225
0.09999	1.950	0.54996	6.711
0.14998	3.444	0.59996	4.693
0.14998	3.422	0.64997	2.174
0.19998	5.119	0.69997	0.967
0.19998	5.116	0.74997	0.139
0.24997	7.557	0.79998	-0.293
0.24997	7.542	0.84998	-0.572
0.29996	8.923	0.89999	-0.606
0.29996	8.847	0.94999	-0.405
0.34996	8.811	0.97500	-0.196
0.34996	8.768		
0.39996	9.032		
0.39996	8.988		

Table 3 Coefficients of the equation(7) and deviation s for the DMAC+alkane mixtures at 298.15 K.

Mixture	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	s
x_1 DMAC +							
(1- x_1) hexane	30.4(0.4)	31.7(0.6)	-39.5(0.8)	-32.9(1.1)	0.02
(1- x_1) heptane	43.8(3.4)	27.7(1.7)	-69 (11)	-20.8(2.7)	26(8.6)	0.05
(1- x_1) octane	35.6(1.5)	12.2(1.9)	-41.3(2.4)	- 6.0(2.9)	0.16
(1- x_1) nonane	45.4(1.4)	9.5(1.6)	-51.4(2.0)	- 1.7(2.3)	0.03
(1- x_1) cyclohexane	33.1(0.5)	65.3(2.4)	-62 (4.1)	-125 (12)	33(6.5)	75(14)	0.2

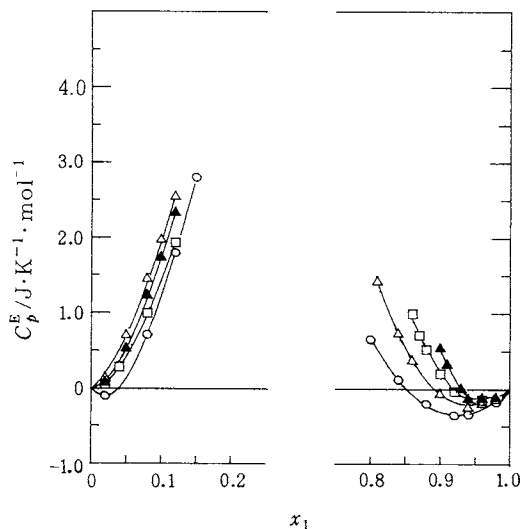


Fig. 1 Excess molar heat capacities for DMAC (1)+ C_nH_{2n+2} (2) mixtures at 298.15 K. \circ ; $n=6$, \triangle ; $n=7$, \square ; $n=8$, \blacktriangle ; $n=9$. Curves were calculated from Eq.(1) with the coefficients in Table 3.

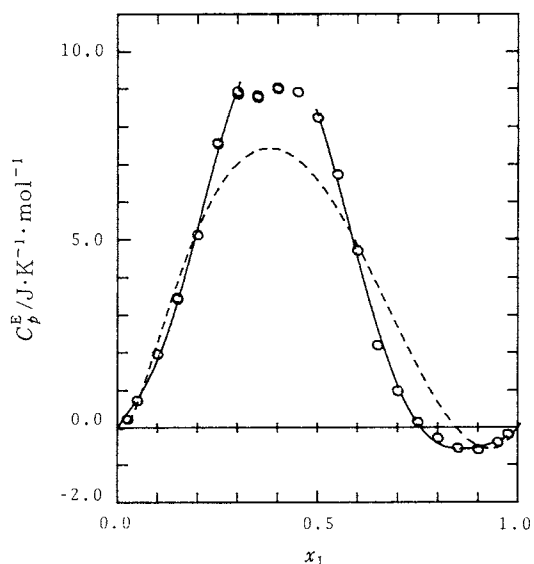


Fig. 2 Excess molar heat capacities for the DMAC+cyclohexane mixture at 298.15 K. \circ ; Experimental result. Solid curves were calculated from Eq.(1) with the coefficients in Table 3 and dashed curve was calculated from Eq.(3) using the least squares method.

ず、また、直接相分離を確認できなかった。しかし、濃度ゆらぎの大きい系で2相分離を起こる臨界点付近では、 C_p^E がこのような挙動をすることがあり^{2C)}、この系でもこの条件に近いと推察される。前報で述べたように、この系ではDMAC分子が大きい双極子能率($\mu=3.81D$)を持ち、同種分子間に強い引力的相互作用が働いている¹⁾。一方、溶液状態ではこの強い相互作用がアルカン分子により切断されるため、 $H^E \gg 0$ となる。極端な場合は相分離の方が安定な状態になる。Pattersonらは反発的な異種分子間相互作用が強く、 $H^E \gg 0$ となる系では、 $C_p^E \sim x_1$ 曲線がW形になると

指摘している³⁾。アルカン系では中濃度領域で2相分離しているので、 $C_p^E \sim x_1$ 曲線は正しいW形を示さないが、高低両濃度領域でわずかに負で、中濃度領域で正になることより、この系はPattersonらの指摘するように溶液状態で同種分子の集まり(濃度ゆらぎ)の多くなる系の一つと考えられる。

C_p^E の濃度依存がW形を示す原因として2つの考え方が^{3,4)} Grolier一派は成分分子のコンホメーションの割合が混合によって変化することに依ると考

えている。一方, Patterson らは濃度ゆらぎによると考
えている。一般に無秩序混合する系では, H^E は正で,
 $C_p^E < 0$ となるが, 混合により溶液の秩序化が生じる
場合, 次の 2 通りの可能性がある。一つは溶液中で異
種分子間で引力的相互作用が働き, 秩序化が生じると,
分子間相互作用エネルギー W は負となり, $H^E < 0$ で
ある。温度上昇に伴ない, このような引力的相互作用
は弱くなり, H^E は正の方向へ進み易くなるので,
 $C_p^E > 0$ となる。他方, 同種分子間で引力的相互作用が
強い場合は混合によりこのような相互作用は切断され,
 $W > 0$ で, $H^E > 0$ となり, 特に異種分子間同上の
仲が悪い場合には, 同種分子間同上で寄り集まる傾向
が強い。この場合には温度上昇により, 純粋状態より
も溶液状態でこの強い引力的相互作用を切断するのに
大きなエネルギーを必要とするため, $C_p^E > 0$ となる。

Patterson らは $H^E \gg 0$, $C_p^E > 0$ で W 形を示す系
に Guggenheim の準化学平衡論的取扱いを適用し
た^{3),5)}。この取扱いによると, C_p^E は次式で表される。

$$C_p^E/N = -x_1x_2T(d^2W/dT^2) \\ + (x_1x_2)^2(W - TdW/dT)^2/(zkT) \\ + (x_1x_2)^2T(d^2W/dT^2) \\ \times \{\exp(2W/zkT) - 1\} \quad (12)$$

ここで z は最近接分子数で, N はアボガドロ数であ
る。この式で第 1 項は無秩序性を表し, 第 2 項以下は
秩序性を表す。我々は Patterson らと同じ考え方に基
き, 式(12)を次のように改良した。

$$C_p^E = -A\phi_1(1-\phi_1) + B(\phi_1 + 1 - \phi_1)^2 \\ / \{1 + C(1 - 2\phi_1)\} \quad (13)$$

この式では分子の大きさの違いを考慮し, 体積分率
 ϕ_i を用いた。更に, 分子の大きさが異なると z は濃度
に依存するので, 第 2 項に濃度依存の大きさを示すパ
ラメータ C ($-1 < C < 1$) を加えた。また, A およ
び B はそれぞれ無秩序性および秩序性の大きさを表
すパラメータである。式(13)を用いて, 最小二乗法によ
り, それぞれの系の係数 A , B , C を求め, 溶液の秩
序性の割合 $B/(A+B)$ を求めると, 各系とも 91~94%
となり, 濃度ゆらぎが非常に大きいことが判った。Fig.
3 の実線および Fig. 2 の点線は式(13)から求めたアルカ
ン系およびシクロヘキサン系の計算曲線である。実測
との一致は良好である。特にアルカン系では高濃度領
域での一致は良い。しかし, 曲線の立ち上がり急な
所では一致はあまり良くない。これは 3 次の項が無視
されているためと考えられる。アルカンの炭素鎖の数
 n の増大と共に C_p^E も大きくなり, 順序に系統性があ

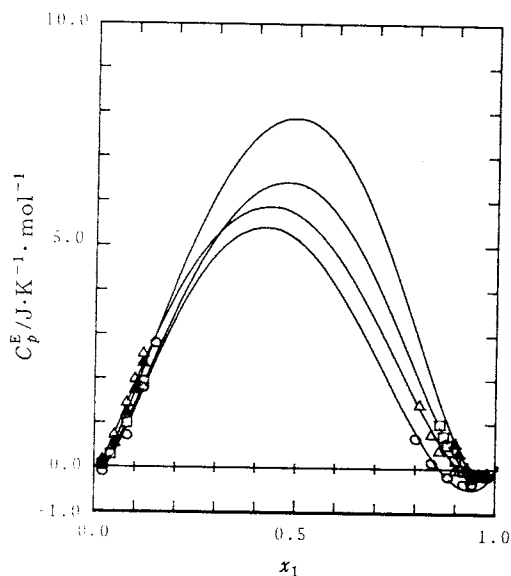


Fig. 3 Excess molar heat capacities for DMAC
(1)+ C_nH_{2n-2} (2) mixtures at 298.15 K. \circ ; $n=6$,
 \triangle ; $n=7$, \square ; $n=8$, \blacktriangle ; $n=9$. Curves were
calculated from Eq.(13) using the least squares
method.

る。さらに, 係数 C が大きくなるに従い C_p^E の値は大
きくなる。また, その極大値は DMAC の高濃度側にず
れる傾向がある。

4. ま と め

DMAC+アルカン系およびシクロヘキサン系の熱
力学的性質を調べる目的で前報では H^E , V^E , κ_s^E およ
び κ_T^E を測定し¹⁾, 本報では C_p^E を測定した。その結果,
これらの系の熱力学的性質は成分分子である DMAC
分子間に働く双極子-双極子相互作用の寄与に大きく
影響されることが判った。特に H^E に対する効果は大
きく, $H^E \gg 0$ にし, アルカン系に 2 相分離を起こさせ
ている。その原因は溶液の濃度ゆらぎにあり, そのよ
うな場合, C_p^E の濃度依存は W 形をするが, これらの
系でもそのことが確かめられた。また, 一般には V^E と
 κ_s^E および κ_T^E は同符号になるが, 今回の系ではこの通
則は成立しないことにより, 溶液状態と純粋状態で分
子の充填の仕方が異なり, 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) 井上弘基, 小川英生, 田村勝利, 村上幸夫, 熱測

定 18, 3 (1991).

- 2) H. Ogawa and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **88**, 255 (1985); b) 村上幸夫, 小川英生, 藤原一郎, 熱測定 **13**, 97 (1986); c) H. Ogawa and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **109**, 145 (1986).
- 3) M. -E. Saint-Victor and D. Patterson, *Fluid Phase Equilibria* **35**, 237 (1987).
- 4) A. Lainez, G. Roux-Desgranges, J. -P. Groier and E. Wilhelm, *Fluid Phase Equilibria* **20**, 47 (1985).
- 5) E. Guggenheim, "Mixtures", Clarendon Press, Oxford p. 83 (1958).

要 旨

ジメチルアセトアミド+アルカン溶液の過剰モル定圧熱容量を298.15Kで測定した。結果はこの溶液の過剰エンタルピーが非常に大きな吸熱であったことから予測されるように濃度に対してW-型の依存性を示した。

このW-型の依存性は過剰熱容量における非無秩序性による寄生が正であることによる。DMACは大きな双極子能率を持ち、その分子間に働く双極子相互作用は純粋状態における分子間相互作用と同じように働く。炭化水素との混合により、この相互作用は壊れるが、溶液状態における双極子相互作用を弱めるには純粋状態におけるより大きなエネルギーを必要とする。

国際会議のお知らせ

第5回ポーランド熱測定および熱分析学会

上記学会が1991年9月24日-27日にクラクフで開催されます。関心のある方はダイセル化学工業筑波研究所 小沢丈夫氏に問合せ下さい。

V KONFERENCJA KALORYMETRII I ANALIZY TERMICZNEJ
 V-th CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS
 24-27 września 1991 r. KRAKOW September 24-27 1991