

Lennard-Jones 二成分混合流体の 過剰エンタルピーの温度・圧力依存性

中西浩一郎, 藤原一朗*

(平成4年7月6日受理)

Excess Enthalpy of the Lennard-Jones Fluid Mixtures and Its Temperature/Pressure Dependence

Koichiro Nakanishi and Ichiro Fujihara*

(Received July 6, 1992)

Monte Carlo calculations have been carried out for the Lennard-Jones fluid mixtures. Excess thermodynamic quantities for the LB-2-1 system near or super critical region have been obtained. It is found that the contribution to the excess enthalpy from the PV term is not so large even at higher pressure. The results also show that the computer simulation technique would be a useful tool in analysis of the thermodynamic behavior of the liquids or the solutions.

1. 緒 言

熱測定は物理化学の中心分野として発展し、現在でも他の物理量測定と比較して格段に優れた精度を誇っている。その上、最近の電子技術の進歩により以前よりも高精度の測定が容易に行えるようになった。その結果、種々の二成分溶液系のモル過剰エンタルピー、 H^E 、モル過剰体積、 V^E 、等の優れた測定結果が集積されつつある。また、最近ではそれらの微分量であるモル過剰定圧熱容量、 C_p^E 、や過剰低温圧縮率、 $\Delta\kappa_T$ 、の測定も精度よく行われ、

その結果は溶液を議論する上で興味をもたれている¹⁾⁴⁾。しかし、例えこれらの巨視的熱力学量を組み合わせても液体や溶液の微視的な構造や挙動を定量的に議論するのは困難である。逆に分光学的測定は系の微視的挙動に関する情報は得られるが、直接巨視的な熱力学量と関連づけることはむずかしい。計算機シミュレーションは、分子間相互作用を表すポテンシャル関数が正しく与えられていれば、巨視的量和微視的量を同時に求めることができるため、両者の関連を調べる上で非常に有効である。著者らはこれまで分子間相互作用がLennard-Jones(LJ)型のポテンシャル関数で表されるモデル液体及びそれらを成分とする二成分溶液系のPVT関係や局所濃度を分子動力学(MD)法やモンテカルロ(MC)法で計算し、その結果が実在系の特徴をよく再現することを明らかにした⁵⁾⁶⁾。さらに計算機シミュレーションの大きな利点は、実験条件が厳しいために測定結果が得にくい分野に適用し、実測データの不足を補うことができることである。最近、実用的な面から臨界点付近の流体の物性に興味をもたれているが、実験条件が高温・高圧下であるため測定データはそれほど集積されていない。従って、この分野における計算機シミュレーションの役割

京都大学工学部工業化学科・分子工学科：京都市左京区吉田本町 〒606

* 大阪産業大学教養部化学教室：大阪府大東市中垣内3-1-1 〒574

Department of Industrial Chemistry and Division of Molecular Engineering, Kyoto University, Kyoto 606, Japan.

* Faculty of General Education, Osaka Sangyo University, Naka-gaito, Daito-shi, Osaka 574, Japan.

は今後ますます大きくなると予想される。この論文ではLJ流体とその混合物の超臨界領域における状態方程式や種々の熱力学量をMC計算から求め、それらを議論するとともに研究手段としての計算機シミュレーションの有効性を議論する。

2. モデルと計算方法

モデル溶液としてLB-2-1系と名付けられるものとそれを構成する二つの純成分が選ばれた。分子間相互作用は次式に示す Lennard-Jones 型のポテンシャル関数で表される。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

N個の分子から成る系のポテンシャルエネルギー $\Phi(N)$ は、分子対加成性により次のように表される。

$$\Phi(N) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (2)$$

モデル名のLBは溶液中での異種分子間相互作用が次に示す Lorentz-Berthelot 則に従うことを表している。

$$\begin{aligned} \epsilon_{12} &= (\epsilon_1 \times \epsilon_2)^{1/2} && \text{Berthelot 則} \\ \sigma_{12} &= (\sigma_1 + \sigma_2)/2 && \text{Lorentz 則} \end{aligned}$$

また、最初の数字2は各成分の ϵ の比を、2番目の数字1は σ の比を表している。各成分の名称、 ϵ 、 σ の数値は各々次の通りである。

$$\begin{aligned} \text{成分1} & \text{ Ar-1}/\sqrt{2}-1 \quad (\epsilon_1/k) = 84.71(\text{K}) \quad \sigma_1 = 3.405(\text{\AA}) \\ \text{成分2} & \text{ Ar-}\sqrt{2}-1 \quad (\epsilon_2/k) = 169.42(\text{K}) \quad \sigma_2 = 3.405(\text{\AA}) \end{aligned}$$

従って、異種分子間相互作用を表す ϵ_{12} と σ_{12} は、

$$(\epsilon_{12}/k) = 119.8(\text{K}) \quad \sigma_{12} = 3.405(\text{\AA})$$

となる。この値は希ガスArについての値である⁷⁾。

計算は、Metropolisスキームによる通常のNTVアンサンブルで行った。基本セルに含まれる粒子数は256個である。これまでの研究より、各成分の臨界温度はAr-1/ $\sqrt{2}$ -1が約115K、Ar- $\sqrt{2}$ -1が約225Kであった⁹⁾。そこで今回の計算では系の温度を250K、300Kの2点に設定した。溶液の濃度はモル分率で $x_1 = 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 0.85$ の5点とした。純成分をはじめ各溶液濃度について換算数密度 $\rho (= N\sigma^3/V)$ が0.2から1.2まで0.1毎に計算を行った。各計算では総計2万ステップの配置を発生させ、後半1万ステップから熱力学諸量を求めた。1ステップとは基本セル中の全粒子がacceptされるかrejectされるかに関わらず1回その位置を移動することを意味する。粒子の最長移動距離はacceptとrejectの割合が予定のものになっているかどうかをチェックしながら100ステップ毎に修正した。

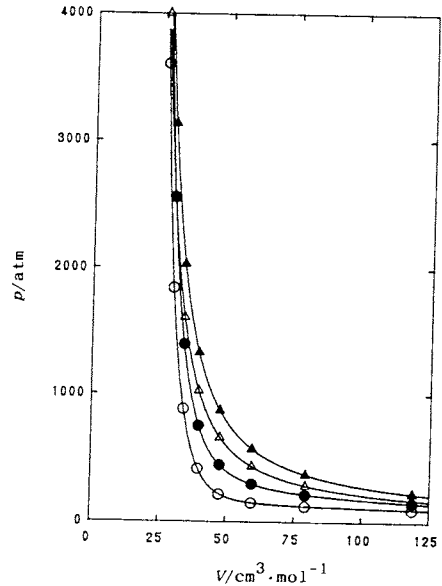


Fig.1 The P-V relations of the pure components of LB-2-1 system at T=250K and 300K,

○ : Ar- $\sqrt{2}$ -1 at 250K △ : Ar-1/ $\sqrt{2}$ -1 at 250K
● : Ar- $\sqrt{2}$ -1 at 300K ▲ : Ar-1/ $\sqrt{2}$ -1 at 300K

3. 結果と考察

Fig.1に今回計算した各成分液体の250K、300KのPV関係を示す。Fig.1からわかるように、今回計算した領域は超臨界あるいは臨界点近傍であり、この領域で実在系が示すPV関係をよく再現していることがわかる。

Fig.2は各温度における系のポテンシャルエネルギー $\Phi(N)$ の圧力依存性を示す。両温度とも、 $\Phi(N)$ は、この圧力範囲で単調に減少しているが、さらに高压になると増加の方向に向かうと予想される。また両温度の比較から $\Phi(N)$ は予想通り温度上昇とともに増加することがわかる。

Fig.3は、系のエンタルピー、 $H(=1.5RT + \Phi(N) + PV)$ の圧力依存性を示す。 H は、ポテンシャルエネルギーと同様、圧力の増加とともにはじめの内は減少するが、さらに圧力を増すと極小値を経たのち直線的に増加してゆく。これは高压下での系のエンタルピーがPV項により大きく支配されていることを表している。

次に、これらの熱力学量を最小二乗法で処理し、任意の圧力における溶液系の体積、内部エネルギー、エンタルピーを計算し、それらのモル過剰量が次式から求められた。

$$X^E = X_m - (x_1 X_1 + x_2 X_2) \quad (3)$$

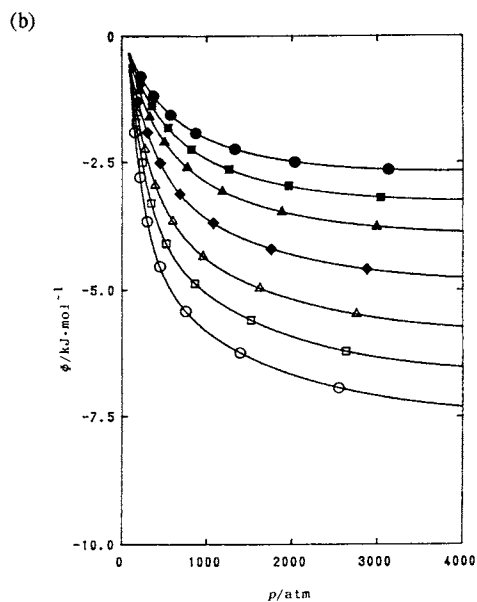
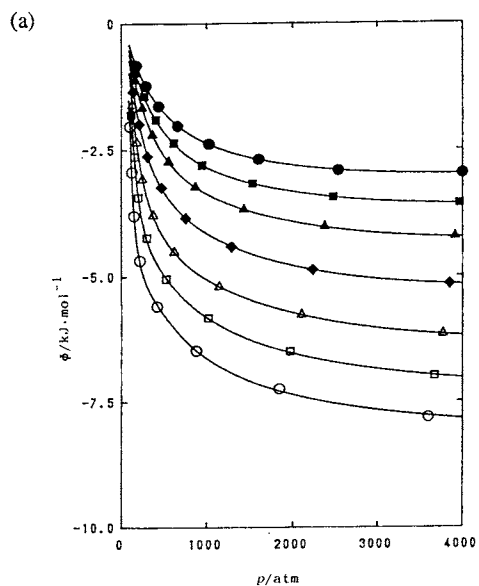


Fig.2 The pressure dependence of the total potential energy of the LB-2-1 system.

(a) $T=250\text{ K}$, (b) $T=300\text{ K}$.

○ : $x_1=0.0(\text{Ar}-\sqrt{2}-1)$ □ : $x_1=0.15$
 △ : $x_1=0.30$ ◆ : $x_1=0.50$ ▲ : $x_1=0.70$
 ■ : $x_1=0.85$ ● : $x_1=1.0(\text{Ar}-1/\sqrt{2}-1)$

ここで X_i , x_i はそれぞれ成分 i の純粋状態での熱力学量と溶液中でのモル分率を表す。

Fig.4 は各温度でのいくつかの圧力におけるモル過剰内

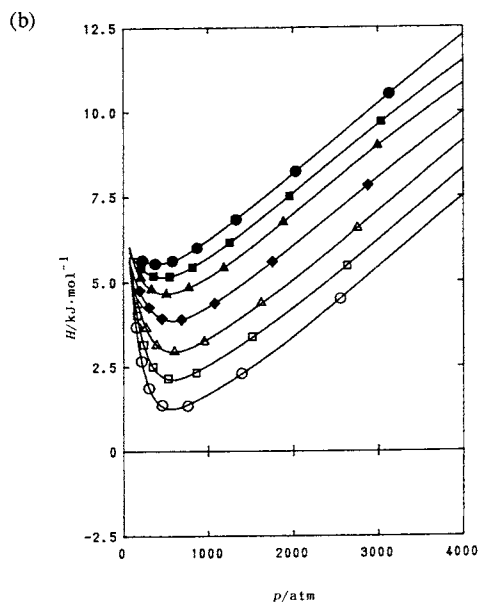
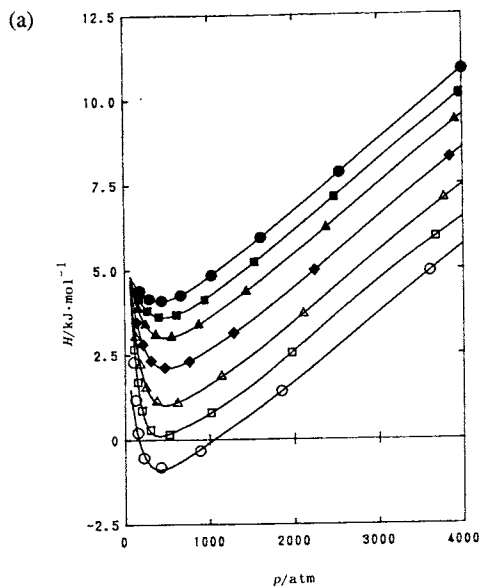


Fig.3 The pressure dependence of the enthalpy of the LB-2-1 system.

(a) $T=250\text{ K}$, (b) $T=300\text{ K}$.

○ : $x_1=0.0(\text{Ar}-\sqrt{2}-1)$ □ : $x_1=0.15$
 △ : $x_1=0.30$ ◆ : $x_1=0.50$ ▲ : $x_1=0.70$
 ■ : $x_1=0.85$ ● : $x_1=1.0(\text{Ar}-1/\sqrt{2}-1)$

部エネルギー, U^E , の濃度依存性を示す。 U^E は正の値をとり, 圧力の増加と共に減少してゆくことがわかる。両温度を比較すると, 300 K のほうが絶対値は若干小さい。ま

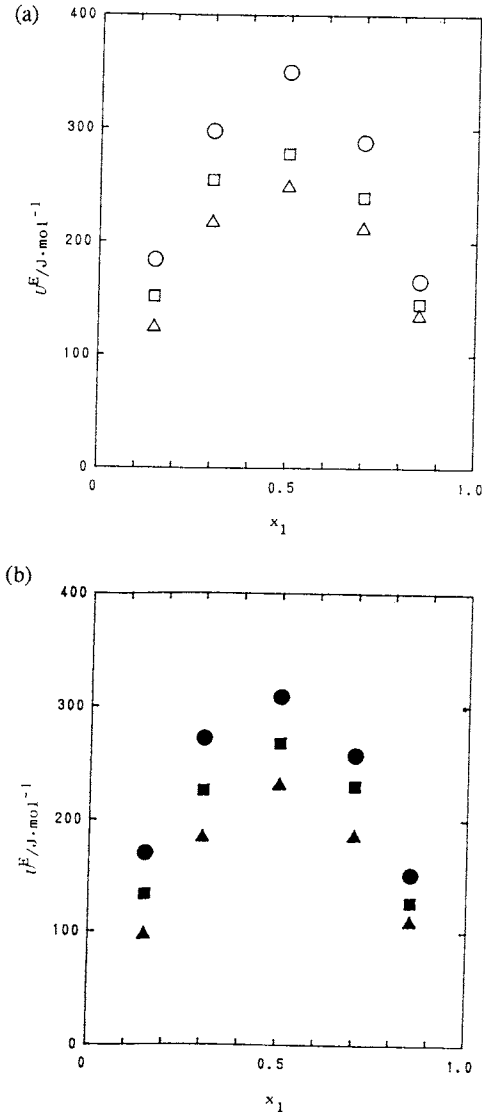


Fig.4 Molar excess internal energies of the LB-2-1 system.

(a) $T=250\text{ K}$; ○ : 1000atm □ : 2000atm
 △ : 3000atm, (b) $T=300\text{ K}$; ● : 1000atm
 ■ : 2000atm ▲ : 4000atm.

た, $x_1=0.5$ 付近に U^E の極大値がみられ, 濃度に関してかなりよい対称性が示されている。一般的に過剰熱力学量は体積分率の0.5付近で極値を持つと言われている。今回の計算では両成分の σ の値が等しく, 特に高压では純粋状態での両成分のモル体積に大きな差がないため, このような対称性の良い濃度依存性が得られたものと思われる。

Fig.5はモル過剰エンタルピー, H^E , の濃度依存性を示

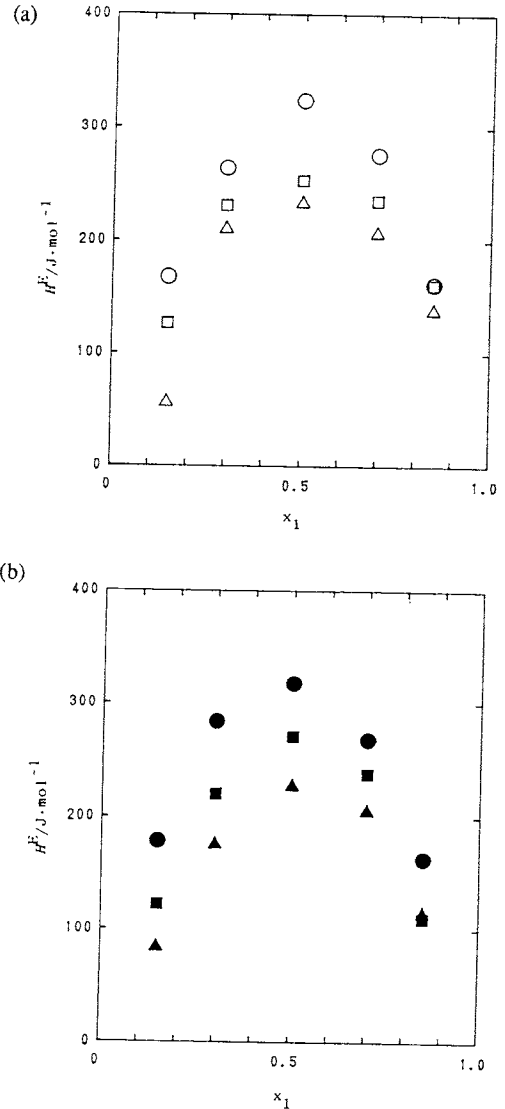


Fig.5 Molar excess enthalpies of the LB-2-1 system.

(a) $T=250\text{ K}$; ○ : 1000atm □ : 2000atm
 △ : 3000atm, (b) $T=300\text{ K}$; ● : 1000atm
 ■ : 2000atm ▲ : 4000atm.

す。Fig.4と比較すると, 両温度ともその絶対値まで含めて非常によく似た挙動を示している。 H^E は次式のように寄与を分けることができる。

$$H^E = U^E + PV^E \quad (4)$$

Fig.3の説明で述べたように, H^E が求められた圧力範囲で PV 項はエンタルピーそのものに対して大きな寄与をしているが, H^E に対する PV^E からの寄与は非常に小さく,

$\Delta\Phi(N)$, すなわち混合における系のポテンシャル変化が H^E を決定している。実際, この系の過剰体積 V^E はFig.1に示す状態方程式が高密度側で立ち上がりを見せる1000気圧以上で温度・圧力に関係なくほとんど0に近い値を示している。 V^E は圧力上昇にともない0に近づく予想されるが, このことは, 一般的に高圧下で H^E に含まれる PV^E の寄与が小さくなることを意味するものでない。この系の場合, 圧力の上昇に比べて, V^E の絶対値の減少する割合が大きいいえる。これは, 大きさ(σ)の等しい成分同士が溶液をつくるとき, 低密度ではともかくとして, 高密度領域では多少分子間力の強さ(ϵ)に差があっても分子のパッキングに大きな変化が生じないためであろう。このことは, MC計算で同時に得られる成分1, 成分2の動径分布関数が純粋状態と溶液状態で特徴的に大きな変化を示さないことから裏付けられる。

今後の研究の動向として, 過剰熱力学量も広い温度・圧力範囲で測定することが必要であろう。これまでにも, Izattら^{8),9)}やWormaldら^{10),11)}は, いくつかの系について H^E が興味ある圧力依存性を示すことを報告している。このような H^E の圧力依存性を考察するには少なくとも純成分に関してはFig.3に示したような H 自身の圧力依存性まで考慮する必要がある。

4. まとめ

本研究は成分分子の大きさに差がないモデル溶液系の超臨界領域での熱力学量を計算し, そのような系の過剰熱力学量に対しては, 混合によるポテンシャルエネルギーの変化がほとんど支配的であり, 高密度になれば大きな影響を与えるであろうと予測される状態方程式項からの寄与は非常に小さいことがわかった。これらの結果は, 超臨界領域における溶液の熱力学的挙動を研究する際, 成分分子の分子間力の差だけでなく, 大きさの差による影響を調べることの重要性を示している。また, 研究手段としての計算機実験が, 単に液体や溶液に関する種々の微視的・巨視的情報を得るだけでなく, 熱測定のような巨視的物理量を測定する分野において, 実験的に得にくい系の微視的情報を合理的に類推するための支援的役割を十分担っていることを示している。

文 献

- 1) Y. Akamatsu, H. Ogawa and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **113**, 141(1987).
- 2) K. Yamanaka, H. Ogawa, and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **169**, 193(1990).
- 3) K. Ohnishi, I. Fujihara, and S. Murakami, *Fluid Phase Equilibria* **46**, 59(1989).
- 4) K. Ohnishi, I. Fujihara, and S. Murakami, *Fluid Phase Equilibria* **46**, 73(1989).
- 5) K. Nakanishi, Y. Adachi, and I. Fujihara, *Fluid Phase Equilibria* **29**, 347(1986).
- 6) Y. Adachi, I. Fujihara, M. Takamiya and K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria* **39**, 1(1988).
- 7) W. B. Street and L. A. K. Staveley, *J. Chem. Phys.* **47**, 2449(1967).
- 8) J. T. Sipowska, J. B. Ott, A. T. Woolley and R. M. Izatt, *J. Chem. Thermodynamics* **22**, 1159(1990).
- 9) D. R. Cordray, L. D. Gunderson, J. J. Christensen, J. L. Oscarson and R. M. Izatt, *J. Chem. Thermodynamics* **23**, 941(1991).
- 10) C. J. Wormald and J. M. Eyers, *J. Chem. Thermodynamics* **20**, 323(1988).
- 11) C. J. Wormald and G. R. Smith, *J. Chem. Thermodynamics* **24**, 481(1992).

要 旨

Lennard-Jones流体とそれらを成分とするモデル溶液, LB-2-1系のモンテカルロ計算を臨界点近傍あるいは超臨界領域で行い, 系の状態方程式と熱力学量の圧力依存性を求めた。その結果から, 系の過剰体積, V^E , は高圧ではほとんど0であり, 過剰エンタルピー, H^E , はモル分率が0.5付近で約2~300J・mol⁻¹程度であり, 大きな圧力依存性を示さないことがわかった。 H^E に含まれる PV^E 項からの寄与は小さく, ポテンシャルエネルギーの変化による寄与が支配的であった。また, 計算機実験は実験的に測定が困難な高温・高圧での熱測定データの不足を補うとともに, 巨視的熱力学量から微視的情報を類推するための支援的役割を十分に担うことがわかった。