

ジオキサン異性体-シクロヘキサン溶液の過剰熱膨張係数

滝川隆代*, 小川英生**, 中村雅則***, 田村勝利***, 村上幸夫***

(平成7年6月6日受理)

Excess Thermal Expansion Factor of Binary Mixtures of Dioxane Isomers - Cyclohexane

Takayo Takigawa, Hideo Ogawa, Masanori Nakamura, Katsutoshi Tamura and Sachio Murakami

(Received June 6, 1995)

We have investigated thermodynamic properties of binary mixtures of 1,3- or 1,4-dioxane-cyclohexane, to discuss the isomer effect to the thermodynamic properties. The expansion factor, α of mixtures are required for estimation of excess isothermal compressibilities, κ^E and the κ^E excess isochoric heat capacities, $C_{V,m}^E$. Normally, excess expansion factor, α^E is negligibly small and then has been assumed to be zero in calculation of κ^E and $C_{V,m}^E$. However, we found that the contribution of α^E to κ^E and $C_{V,m}^E$ is not negligible in case of polar mixtures. We report α^E of 1,3- or 1,4-dioxane - cyclohexane mixtures determined from density measurement at 298.15 and 303.15 K and discuss the contribution of α^E to κ^E and $C_{V,m}^E$.

1. はじめに

我々は溶液の熱力学的性質におよぼす異性体効果を調べるために、1,3-および1,4-ジオキサン-シクロヘキサン系の過剰熱力学関数 X^E の測定を行った¹⁾。溶液の過剰等温圧縮率 κ^E や過剰定容熱容量 $C_{V,m}^E$ を求める際に、溶液の膨張係数 α が必要である。通常、無極性溶液の過剰熱膨張係数 α^E は α の1%以下($\alpha \sim 10^{-3} \text{K}^{-1}$, $\alpha^E \sim 10^{-6} \text{K}^{-1}$)であり、 κ^E や $C_{V,m}^E$ を求める際 α^E からの寄与は無視できるほど小さい²⁾。しかし、多くの極性溶液では α^E が 10^{-3}K^{-1} 以上、ときには

10^{-2}K^{-1} になり、 α^E の寄与を無視すると κ^E や $C_{V,m}^E$ に大きな影響を与える場合がある。 κ^E や $C_{V,m}^E$ が小さい場合はそれらの符号を逆転させることもあり、溶液の性質の考察の際、誤った結論に導くことになる³⁾。

この論文では、1,3-および1,4-ジオキサン-シクロヘキサン系の α^E を密度測定より求め、 κ^E や $C_{V,m}^E$ への寄与について考察した。

2. 実験

1,3-ジオキサン (3DX) (東京化成, TCI-EP級) および

* 大阪工業大学一般教育科: 〒535 大阪市旭区大宮5-16-1
Department of General Education, Osaka Institute of Technology,
5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka 535, Japan

** 東京電機大学理工学部: 〒350-03 埼玉県比企郡鳩山町石坂
Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University,
Ishisaka, Hatoyama-cho, Hiki-gun, Saitama 350-03, Japan

*** 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,

Table 1 Physical properties of pure component liquid at 298.15 K.

	1,3-dioxane	1,4-dioxane	cyclohexane
ρ /(g cm ⁻³)	1.02869	1.02810	0.77382
ρ /(g cm ⁻³) ^a	1.02323	1.02229	0.76913
u /(m s ⁻¹)	1350.95	1344.85	1254.38
$C_{p,m}$ /(J K ⁻¹ mol ⁻¹)	140.07	150.75	156.01
κ_s /TPa ⁻¹	532.64	537.82	821.28
κ_T /TPa ⁻¹	732.9	756.6	1130.4
$C_{v,m}$ /(J K ⁻¹ mol ⁻¹)	101.80	107.16	113.35
μ /(10 ⁻³⁰ C m)	7.1557	0.7006	0
α /kK ⁻¹	1.05	1.14	1.22

^a density at 303.15K.

1,4-ジオキサン (4DX) (和光純薬, SP級) は金属ナトリウム上でヘリパックを充填剤として用いた精留塔で分留, 精製した。これらのジオキサン試料はg.l.cおよびカールフイッシャー型水分計で純度を調べた結果, 3DXは99.97%であり, 4DXでは99.98%であった。シクロヘキサンは1.2mの精留塔で分留, 精製した。使用したシクロヘキサンの純度はg.l.cで調べた結果, 99.99%以上であった。

ジオキサン異性体, シクロヘキサンおよびジオキサン異性体-シクロヘキサン溶液の密度は恒温水槽 (±2×10⁻⁴K) からの循環水で温度制御された振動型密度計 (Anton Paar社, DMA602) を用いて, 298.15および303.15 Kで測定した。密度の精度は1×10⁻⁶ g cm⁻³であり, 再現性は3×10⁻⁶ g cm⁻³であった。測定方法の詳細についてはすでに発表されているので省略する^{2,4}。使用した試料の物理定数はTable 1に示した。

3. 結果および考察

3DXおよび4DX-シクロヘキサン溶液の各濃度における密度 ρ および過剰モル体積 V^E の測定結果をTable 2およびTable 3に示した。最小二乗法によって式(1)より求めた V^E の係数をTable 4に示す。

$$X^E/F = x(1-x) \sum A_i (1-2x)^{i-1} \dots\dots\dots (1)$$

ここで F は X^E の単位である。

両系の過剰モル体積はいずれも正で, 4DX系の方がより正に偏っている。また, 温度上昇に伴いより正の方に偏る。3DXは双極子モーメント μ をもつ極性液体であるので, 純粋状態でもつ双極子-双極子相互作用がシクロヘキサンとの混合により破壊され, 体積の膨張が生じると考えることができる。しかし, 4DXは双極子モーメントがほとんど零に近く無極性液体と考えられるが, $V^E > 0$ であり, 3DX系

Table 2 Densities and excess molar volumes of {x 1, 3-dioxane+(1-x)cyclohexane} and {x 1,4-dioxane+(1-x)cyclohexane} at 298.15 K.

x	ρ^a	V^{Eb}	x	ρ^a	V^{Eb}
x 1,3-dioxane + (1-x) cyclohexane					
0.04528	0.781565	0.199	0.54331	0.889809	0.790
0.08729	0.789120	0.347	0.59938	0.904572	0.717
0.15053	0.801124	0.516	0.64945	0.918264	0.693
0.19954	0.810779	0.627	0.70291	0.933339	0.629
0.24732	0.820684	0.696	0.74966	0.947014	0.559
0.24682	0.820552	0.699	0.80167	0.962784	0.467
0.34011	0.840839	0.789	0.85245	0.978741	0.367
0.39718	0.853952	0.810	0.89840	0.993706	0.264
0.45019	0.866577	0.814	0.95062	1.011331	0.137
0.49457	0.877481	0.807			
x 1,4-dioxane + (1-x) cyclohexane					
0.02399	0.777761	0.123	0.45032	0.865268	0.945
0.03696	0.779953	0.183	0.54898	0.889847	0.914
0.05148	0.782453	0.247	0.60024	0.903335	0.871
0.08050	0.787479	0.373	0.65103	0.917252	0.807
0.09789	0.790656	0.430	0.70600	0.932806	0.730
0.13440	0.797318	0.558	0.75961	0.948671	0.630
0.14865	0.800099	0.589	0.80428	0.962338	0.539
0.15288	0.800905	0.601	0.84850	0.976298	0.441
0.19181	0.808380	0.709	0.85618	0.978826	0.416
0.20088	0.810274	0.718	0.89702	0.992233	0.311
0.23682	0.817341	0.813	0.89757	0.992455	0.307
0.24923	0.820117	0.807	0.95109	1.010718	0.155
0.24993	0.820307	0.803	0.95628	1.012466	0.143
0.33298	0.838072	0.908	0.97468	1.019032	0.079
0.35087	0.842111	0.917	0.97563	1.019385	0.076

units: ^a g cm⁻³, ^b cm³ mol⁻¹

より大きい。このことは過剰エンタルピーについても同様の測定結果がある²。これらの結果より, 4DXは局部的に大きな双極子-双極子相互作用があると考える方が妥当である。

我々はこれまで無極性液体からなる二成分溶液の V^E の温度依存性について測定した²。その結果, α^E は僅少で, κ^E への影響はほとんど無く, $\alpha^E = 0$ として溶液の κ^E および $C_{v,m}^E$ を求めてきた。最近, 極性溶液の α^E が10⁻⁴K⁻¹以上, ときには10⁻³K⁻¹になり, 溶液の κ^E および $C_{v,m}^E$ に大きな影響を与えることが判った³。ジオキサン異性体-シクロヘキサン系の α^E が κ^E および $C_{v,m}^E$ に与える影響を検討した。

298.15 および 303.15K における V^E より式(2)を用いて, α^E を計算した。

$$\alpha^E = \frac{(\partial V^E / \partial T)_p - V^E \alpha^{id}}{V^{id} + V^E} \dots\dots\dots (2)$$

ここで, $(\partial V^E / \partial T)_p$ は V^E の温度微分係数または測定温

度における V^E の差を温度差で割ったものであり、 V^E および α^E はそれぞれ理想溶液のモル体積および膨張係数である。得られた結果は Fig.1 に示すように、3DX 系の高濃度領域以外は両系とも $\alpha^E > 0$ であり、溶液の α に対して約 3% に相当する。また、両系の α^E を比較すると 3DX の方がより正に偏っている。このことは熱エネルギーによる溶液内の体

積の“ゆらぎ”が純粋成分からなる状態の体積の“ゆらぎ”に比べより大きく、また、3DX の方が 4DX より“ゆらぎ”が大きいことを意味している。通常、極性液体が無極性液体と混合すると、極性液体中に存在する双極子-双極子相互作用が無極性液体により破壊され、体積の膨張がおこるが、温度上昇に従い体積の膨張は減少する³⁾。しかし、両系とも $(\partial V^E / \partial T)_p > 0$ であり、 $\alpha^E > 0$ であることより、純液体中のオーダーは破壊されるが、新たに純液体中になかった“ゆらぎ”が生じ、体積の増加がおこると考えられる。また、両系の過剰定圧熱容量の濃度依存が W 型である

Table 3 Densities and excess molar volumes of {x 1, 3-dioxane+(1-x)cyclohexane} and {x 1,4-dioxane+(1-x)cyclohexane} at 303.15 K.

x	ρ^a	V_{Eb}	x	ρ^a	V_{Eb}
x 1,3-dioxane + (1-x) cyclohexane					
0.02455	0.773279	0.112	0.60152	0.900005	0.752
0.04938	0.777584	0.213	0.65070	0.913309	0.710
0.09877	0.786449	0.390	0.70029	0.927337	0.641
0.19948	0.805876	0.640	0.75052	0.941984	0.565
0.24962	0.816166	0.722	0.80044	0.957064	0.477
0.30081	0.827115	0.779	0.85311	0.973616	0.368
0.34926	0.837836	0.817	0.90005	0.988891	0.261
0.40183	0.849914	0.835	0.95026	1.005814	0.136
0.49966	0.873648	0.817	0.97483	1.014321	0.071
0.54975	0.886384	0.791			
x 1,4-dioxane + (1-x) cyclohexane					
0.02553	0.773308	0.132	0.55010	0.884874	0.924
0.05057	0.777540	0.248	0.60131	0.898326	0.878
0.09862	0.786005	0.437	0.65084	0.911763	0.823
0.14985	0.795504	0.598	0.70029	0.925661	0.755
0.24996	0.815244	0.829	0.75169	0.940681	0.666
0.29956	0.825694	0.897	0.80104	0.955700	0.560
0.36694	0.840605	0.946	0.85030	0.971241	0.443
0.40118	0.848375	0.968	0.90193	0.988202	0.303
0.43550	0.856430	0.973	0.95059	1.004766	0.161

units: ^a g cm⁻³, ^b cm³ mol⁻¹

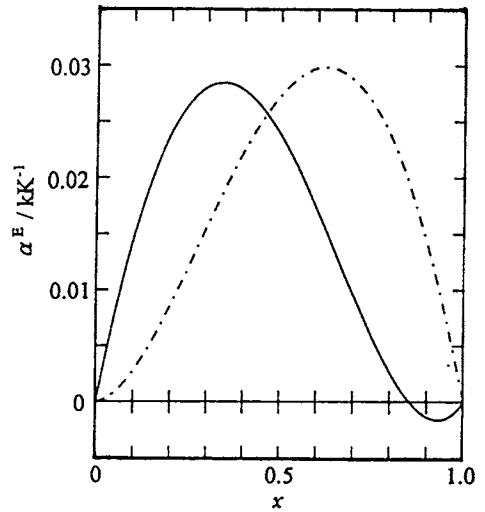


Fig.1 Excess expansion factor at 298.15K.
 —: x 1,3-dioxane-(1-x)cyclohexane
 - - -: x 1,4-dioxane-(1-x)cyclohexane

Table 4 The coefficients of equation(1) for excess properties.

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	σ
x 1,3-dioxane + (1-x) cyclohexane						
V^E (298.15K) ^a	3.222	0.788	0.564			0.005
V^E (303.15K) ^a	3.288	0.851	0.560			0.004
κ_{SE}^b	65.56	47.42	12.14	12.64		0.05
κ_{TE}^b	115.4	103.2	27.9	27.8		0.2
$C_{V,m}^{E,c}$	-2.33	-2.39	-4.87	-6.69	-8.94	0.002
$\alpha^{E,d}$	0.14019	0.09927	-0.03425			0.00007
x 1,4-dioxane + (1-x) cyclohexane						
V^E (298.15K) ^a	3.752	0.897	0.592			0.007
V^E (303.15K) ^a	3.828	0.873	0.575			0.004
κ_{TE}^b	86.26	50.60	11.85	9.29		0.13
κ_{SE}^b	150.3	26.2	8.9	10.1		0.15
$C_{V,m}^{E,c}$	-4.94	5.15	-5.52			0.01
$\alpha^{E,d}$	0.14095	-0.07768	-0.02587			0.00003

^a cm³ mol⁻¹, ^b TPa⁻¹, ^c J K⁻¹ mol⁻¹, ^d kK⁻¹

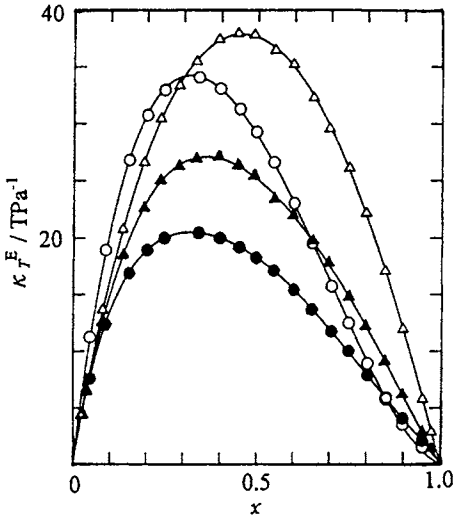


Fig. 2 Excess isothermal compressibility of 1,3- or 1,4-dioxane-(1- χ)cyclohexane at 298.15 K. 1,3-dioxane \circ $\alpha^E \neq 0$ \bullet $\alpha^E = 0$; 1,4-dioxane \triangle $\alpha^E \neq 0$ \blacktriangle $\alpha^E = 0$

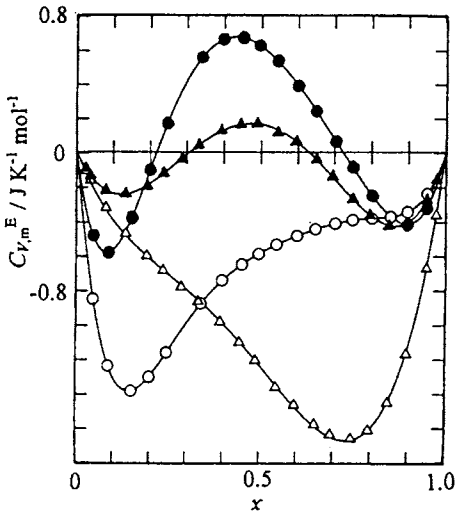


Fig. 3 Excess isochoric heat capacity of 1,3- or 1,4-dioxane-(1- χ)cyclohexane at 298.15 K. 1,3-dioxane \circ $\alpha^E \neq 0$ \bullet $\alpha^E = 0$; 1,4-dioxane \triangle $\alpha^E \neq 0$ \blacktriangle $\alpha^E = 0$

ことからこの考えは妥当である。

得られた α^E と以前我々の研究室で測定した音速および定圧熱容量 $C_{p,m}$ の結果を用いて¹⁾、それぞれの溶液の κ_F^E や $C_{V,m}^E$ をDouheret等⁶⁾やBenson等⁷⁾によって推奨されている方法で計算した。その結果をTable 4およびFig. 2と

Fig. 3に示した。また、これらの図には $\alpha^E = 0$ として計算した κ_F^E や $C_{V,m}^E$ も示した。 $\alpha^E > 0$ より、 κ_F^E はより正の方に、また、 $C_{V,m}^E$ は負の方に偏る。特に後者の場合は符号さえも変る。

4. 結論

溶液の過剰等温圧縮率や過剰定容熱容量を求める際に、溶液の膨張係数 α が必要である。通常、無極性溶液の過剰熱膨張係数 α^E は α の1%以下であり、 κ_F^E や $C_{V,m}^E$ を求める際、 α^E の寄与は無視できるほど小さい。しかし、多くの極性溶液では α^E が 10^{-5} K^{-1} 以上、ときには 10^{-4} K^{-1} になり、 α^E の寄与を無視すると κ_F^E や $C_{V,m}^E$ に大きな影響を与える場合がある。 κ_F^E や $C_{V,m}^E$ が小さい場合はそれらの符号を逆転させる場合があることをジオキサン異性体-シクロヘキサン溶液で示した。したがって、 α^E の無視が熱力学性質の考察に大きな影響を及ぼす結果になることが判った。

文献

- 1) T. Takigawa, H. Ogawa, M. Nakamura, K. Tamura and S. Murakami, *Fluid Phase Equil.* **110**, 267 (1995).
- 2) H. Ogawa, A. Arimoto and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **183**, 175 (1991).
- 3) K. Nishikawa, K. Ohomuro, K. Tamura and S. Murakami, *Thermochim. Acta*, **267**, 1 (1995).
- 4) H. Ogawa and S. Murakami, *J. Solution Chem.* **16**, 315 (1987).
- 5) D. Patterson, *J. Solution Chem.* **23**, 105 (1994).
- 6) G. Douheret, C. Moreau and A. Viillard, *Fluid Phase Equil.* **22**, 277 (1985).
- 7) G.C. Benson and O. Kiyohara, *J. Chem. Thermodynamics* **11**, 1061 (1979).

要旨

熱力学的性質に対する異性体効果を調べるために、1,3-および1,4-ジオキサン-シクロヘキサン系の熱力学的性質について考察をした。過剰等温圧縮率 κ_F^E や過剰定容熱容量 $C_{V,m}^E$ を計算する際、溶液の熱膨張係数 α が必要である。通常、過剰熱膨張係数 α^E は無視できるほど小さく、 κ_F^E や $C_{V,m}^E$ の計算の際零と仮定することができる。しかし、極性溶液の場合、 α^E の κ_F^E や $C_{V,m}^E$ への寄与は無視できないことが判った。この論文では1,3-および1,4-ジオキサン-シクロヘキサン系の密度を298.15および303.15 Kで測定し、 α^E の κ_F^E や $C_{V,m}^E$ への寄与について考察する。