

解説

溶液の密度と圧縮率

- 分子の形と非等方的相互作用への一考察 -

田村勝利

(受取日：2002年9月4日，受理日：2002年10月21日)

Density and Sound Velocity Measurements of Mixtures — A Viewpoint of Molecular Shapes and Orientations Owing to Non-isotropic Interactions —

Katsutoshi Tamura

(Received September 4, 2002; Accepted October 21, 2002)

Molecular shape and dipole moment causing non-isotropic interactions are very important for analyzing the mixing states of liquid mixture. They affect the curves of excess volume, excess isentropic and isothermal compressibilities, and the other excess properties through the molecular packing in both the mixtures and the pure liquids. Molecules far from a simple globule orient in unfavorable ways to make their volumes increase in mixtures and pure liquids, and flexible linear molecules squeeze into the room arisen from the packing of bulky molecules. Dipole moments on the molecules orient in the way restricted by various molecular shapes.

1. はじめに

物質の液体状態では、理想気体の状態方程式で表現できる低圧気体と異なり、排除体積と引力的相互作用を考慮しなければならない。排除体積と引力的分子間相互作用が働くとき、はじめて物質に液体状態が存在する。つまり、気液平衡が存在するためには排除体積だけではなく引力的分子間相互作用が不可欠である。液体ではこの引力的分子間相互作用は多くの分子間に有機的に関連し多体間に働いている。多体間分子間力は現在のコンピュータをしても解けない。したがって、二体分子間相互作用に分解して考えなければならないことになる。液体の混合系である溶液系の場合にも、常に引力的分子間相互作用が働いており、しかも、かなりの近距離で相互作用するために、球対称の分

子でない限り、一つの分子の周りの分子はその中心分子に対し、分子配向による相互作用の大きさに相対的な違いが存在している。それは異分子間のみならず、純溶媒における同種分子間についても同じである。したがって、溶液系では異分子間相互作用が排他的であれ親和的であれ、二状態混合、それほどでもない濃度不均一状態、が観測される。当然、それは過剰エンタルピーや過剰体積に反映される。

著者は永年分子の形が溶液の熱力学量にどのような影響を与えるのかということに興味を持っていた。例えば、ベンゼンとシクロヘキサンのようなまるっこい分子同士の溶液、片方にメチル基で置換したトルエンとシクロヘキサンの溶液、あるいはベンゼンとメチルシクロヘキサンの溶液、ともにメチル基が置換したトルエンとメチルシクロヘキサンの溶液を比べた場合、どのような違いが見られるか。メ

チル基置換分子のわずかなdipole momentは無視できるとすると、ベンゼンとトルエン、シクロヘキサンとメチルシクロヘキサンのdispersion forceには殆ど差はないので、分子packingが主要なものとなる。過剰エンタルピーと過剰体積への影響を比較するとやはり過剰体積の方に大きな影響が現れるだろう。^{1,2)} まるっこいベンゼンとシクロヘキサンを混合すると、分子packingが非常に悪くなり過剰体積は大きな正となる。それに対し、メチル基置換した分子はもともと純状態で分子packingが悪いため、メチル基置換成分側で過剰体積は相対的に小さくなり、極大値は未置換成分側に偏り、過剰体積は全体として小さくなる。¹⁾ もちろん、過剰エンタルピーについても、未置換成分に比べメチル基置換成分は分子packingの悪さによる分子間距離の増大によりもともと不安定化しているため、混合による不安定化は相対的に小さくなる。²⁾ しかし、その影響は過剰体積に比べ小さい。また、まるっこいpolarな分子または鎖状のpolarな分子をまるっこいnon-polarな分子と混合すると過剰体積にさらに大きな影響が現れる。³⁻⁹⁾ つまり、分子の形を考えると、体積測定はかなり有力な研究手段である。さらに、音速を測定することにより、分子packingによる熱的あるいは容積的揺らぎ、場合によっては配置揺らぎを見ることが出来る。¹⁰⁻¹³⁾ 溶液の分子packingやorientationを見るためには密度測定と音速測定は良い方法であり、熱容量測定があればさらに充実する。

著者はこの10年、溶液の過剰エンタルピー、熱容量、密度、音速を測定し、溶液の混合状態について検討してきた。溶液における多くの無秩序混合でない混合状態(nonrandomness)^{4,15)}の存在だけでなく、純状態でも無秩序状態ではない何らかの液体構造の存在が混合によって明らかになった。いくつかの例を挙げて、密度測定、音速測定からわかることを示す。

体積測定、音速測定の方法については著者の解説を参照して頂きたい。¹⁶⁾

2. 熱力学的関係式

溶液の密度と音速を測定すると断熱圧縮率 κ_S が求められることは良く知られている。その関係式は密度を ρ 、音速を u とすれば、

$$\kappa_S = (\rho u^2)^{-1} \quad (1)$$

で与えられる。さらに、等温圧縮率 κ_T は次の熱力学的関係式を使い、 κ_S から求められる。

$$\kappa_T = \kappa_S + \alpha_p^2 V_m T / C_{p,m} \quad (2)$$

ここで、 α_p は溶液の熱膨張率、 V_m は溶液のモル体積、 T は温度、 $C_{p,m}$ はモル定圧熱容量である。

ついでながら、溶液のモル定容熱容量 $C_{V,m}$ はこれらの量から次の式で表される。

$$C_{V,m} = C_{p,m} \kappa_S / \kappa_T \quad (3)$$

密度の測定はモル体積を与え、密度の測定を温度変化すれば α_p を与える。ここで、溶液のモル定圧熱容量が与えられれば、 κ_T と $C_{V,m}$ の二つの量が求められる。近年、溶液のモル定圧熱容量は著者のデータを含め、数多く測定されている。溶液の密度と音速の測定にモル定圧熱容量を加えることによって溶液のいろいろな熱力学量を得ることが出来る。溶液のモル体積、熱膨張率、断熱圧縮率、等温圧縮率、それにモル定圧熱容量を加えると、過剰エンタルピーのデータは沢山あるので、溶液の状態についてかなりのことが言える。

上の関係式は溶液の熱力学量そのものに対するものであるが、溶液を考えると、理想溶液からの過剰量を問題にすることが多い。

理想溶液の定義は、混合によるGibbs energy G_m の変化が

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ideal}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4)$$

であることは良く知られている。例えば、過剰体積 V_m^E は

$$V_m^E = V_m^{\text{soln}} - V_m^{\text{ideal}} \quad (5)$$

理想溶液の混合による体積の増減は

$$\Delta_{\text{mix}} V_m^{\text{ideal}} = (\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ideal}}) / p = 0 = V_m^E \quad (6)$$

であり、理想溶液の体積 V_m^{ideal} は成分のモル体積にその物質量を乗じたものの和として

$$V_m^{\text{ideal}} = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad (7)$$

と定義される。物理量 X の過剰量 X^E はその溶液の値 X^{soln} から理想混合溶液の値 X^{ideal} を差し引いたもので定義されるが、理想溶液の値が

$$X^{\text{ideal}} = x_1 X_1 + x_2 X_2 \quad (8)$$

で表されるものばかりではないことに気をつけなければならない。

理想溶液の κ_S の量を表すと^{17,18)}

$$\kappa_S^{\text{ideal}} = \kappa_T^{\text{ideal}} - (\alpha_p^{\text{ideal}})^2 V_m^{\text{ideal}} T / C_{p,m}^{\text{ideal}} \quad (9)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \kappa_T^{\text{ideal}} &= \phi_1 \kappa_{T,1} + \phi_2 \kappa_{T,2}, \quad \phi_1 = x_1 V_{m,1} / V_m^{\text{ideal}}, \\ \alpha_p^{\text{ideal}} &= \phi_1 \alpha_{p,1} + \phi_2 \alpha_{p,2}, \\ C_{p,m}^{\text{ideal}} &= x_1 C_{p,m,1} + x_2 C_{p,m,2} \end{aligned} \quad (10)$$

である。熱力学的に厳密な κ_S^{ideal} は $x_1\kappa_{S,1} + x_2\kappa_{S,2}$ でも $\phi_1\kappa_{S,1} + \phi_2\kappa_{S,2}$ でもない。

溶液の密度測定を温度を変えて行えば、溶液の熱膨張係数が得られる。通常、溶液の密度を測定するとき、同一の濃度の溶液の密度を温度を変えて測定するよりは、温度を変えるごとに新しい溶液を作って測定するので、各濃度の熱膨張係数 α_p^{soln} を直接求めないことも多く、過剰体積の温度変化を使って、関数的に求めることも多い。⁸⁾ その場合、熱膨張係数の過剰量は

$$\alpha_p^E = [(V_m^E / T)_p - V_m^E \alpha_p^{\text{ideal}}] / (V_m^{\text{ideal}} + V_m^E) \quad (11)$$

で表される。決して、多くの研究者が使っているような

$$\alpha_p^E = (V_m^E / T)_p / (V_m^{\text{ideal}} + V_m^E) \quad (12)$$

ではないことに気をつけなければならない。

液体の、あるいは、溶液の α_p は小さく、 $10^{-3}/K$ 前後であり、現在の液体の密度測定の精度を考えると、 $10^{-6}/K$ は誤差の領域に入ると考えられる。したがって、有効数字は3桁にすぎない。¹¹⁾ このとき密度計の温度制御は少なくとも $\pm 0.001 K$ 以内にならなければならない。

いくつかの系の測定結果について V_m^E と κ_S^E を取り上げて検討してみよう。 α_p^E については省略するが、それぞれの文献の中で言及されている。

3. 対称性の良いまるっこい分子に置換基を付けたらどうなるか？

対称性の良いベンゼンとシクロヘキサンにメチル基を置換したトルエン、メチルシクロヘキサンは純液体状態で分子の対称性が悪くなるため、分子の packing が悪くなり、すき間の多い状態になる。シクロヘキサン+ベンゼン溶液と比較するために、aromaticity と aliphaticity がともに存在する溶液として、メチルシクロヘキサン+ベンゼン、シクロヘキサン+トルエン系を測定すると、両系とも、Fig.1 に見られるように、シクロヘキサン+ベンゼン系と同じようにならかなり大きな正の V_m^E を示し、しかも、置換基を持った分子側の V_m^E がかなり小さくなった偏った曲線がそれぞれ得られる。¹⁾ もちろんメチルシクロヘキサン+トルエン系では、両側の V_m^E が減るために、シクロヘキサン+ベンゼン系の半分近くまで V_m^E は減少する。このことは過剰定圧熱容量 $C_{p,m}^E$ を測定するとよくわかる。²⁾ メチル置換分子は純液体状態で既に乱れた構造をしているため混合による乱れが置換してない分子より少ない。その結果、混合による負の $C_{p,m}^E$ はメチル置換分子を含む系の方が小さい。

一方、球状分子同士の四塩化炭素+ベンゼン系では、non-polar な球状分子同士の系とは考えられないほど、 V_m^E は小さい。これは、四塩化炭素の C-Cl の bond dipole がベ

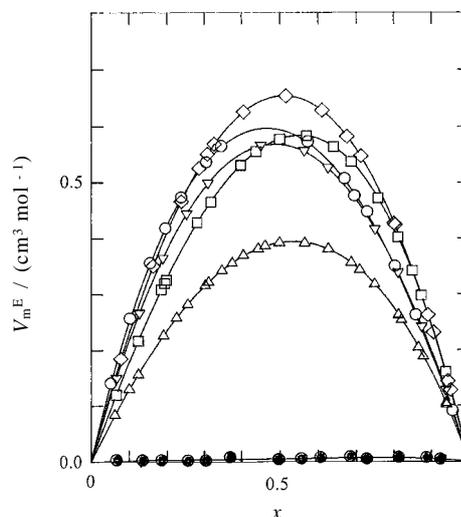


Fig.1 Excess volumes of the mixtures containing non-polar liquids alone. ; x cyclohexane + $(1-x)$ benzene, ; x cyclohexane + $(1-x)$ toluene, ; x methylcyclohexane + $(1-x)$ benzene, ; methylcyclohexane + $(1-x)$ toluene, ; x *n*-heptane + $(1-x)$ benzene, ; x tetrachlorocarbon + $(1-x)$ benzene.

ンゼンの aromaticity と引力的に相互作用していると考えられる必要があることを示している。つまり、液体状態では分子の中心に dipole を置いて無極性分子と考えてはいけない。液体における相互作用はもっと近視眼的？に見なければならないことを示している。

過剰断熱圧縮率 κ_S^E も *n*-ヘプタン系以外はそれぞれ V_m^E とよく似た挙動を示している。^{1,10)} シクロヘキサン+トルエン、メチルシクロヘキサン+ベンゼン系と殆ど同じ大きさの V_m^E を示す *n*-ヘプタン+ベンゼン^{19,20)}系の κ_S^E は、Fig.2 に見られるように、殆どが負の値であるが、*n*-ヘプタン側では小さな正となりベンゼン側では負になっている。 V_m^E の測定でははっきりしなかったが、大きなまるっこい分子であるベンゼンの packing によるすき間に *n*-ヘプタン分子が潜り込んで、圧縮されにくくなったことを示している。

これら non-polar 分子同士の系では一般に α_p^E は小さく、¹¹⁾ 誤差の領域に近い $10^{-6}/K$ のオーダーである。non-polar 分子同士の溶液では、混合前後の液体状態に際立った変化は見られないため熱膨張率 α_p にも変化は見られない。

4. Polar な球状分子あるいは鎖状分子と non-polar な分子との溶液はどうなるか？

いろいろな non-polar あるいは non-polar に近い球状分子

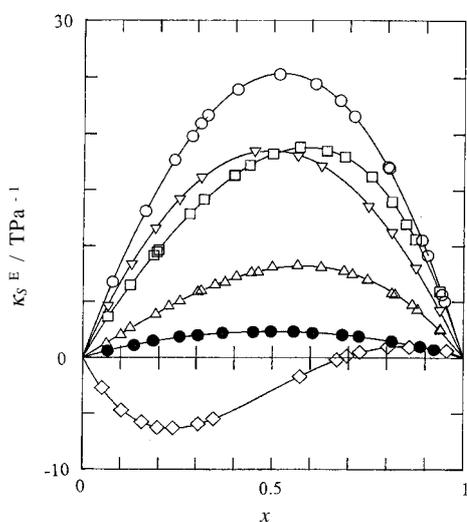


Fig.2 Excess isentropic compressibilities of the mixtures containing non-polar liquids alone. ; x cyclohexane + (1 - x) benzene, ; x cyclohexane + (1 - x) toluene, ; x methylcyclohexane + (1 - x) benzene, ; methylcyclohexane + (1 - x) toluene, ; x *n*-heptane + (1 - x) benzene, ; x tetrachlorocarbon + (1 - x) benzene.

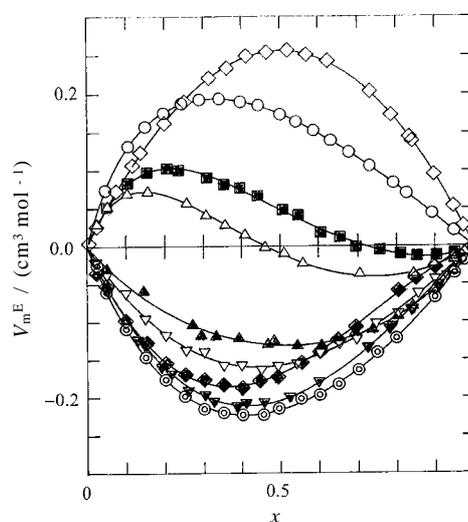


Fig.3 Excess volumes of the mixtures containing cyclohexanone; ; x cyclohexanone + (1 - x) cyclohexane, ; x cyclohexanone + (1 - x) methylcyclohexane, ; x cyclohexanone + (1 - x) *n*-heptane, ; x cyclohexanone + (1 - x) benzene, ; x cyclohexanone + (1 - x) toluene, ; x cyclohexanone + (1 - x) chlorobenzene, ; x cyclohexanone + (1 - x) 1,4-dioxane, ; x cyclohexanone + (1 - x) 1,2-dimethoxyethane, ; x cyclohexanone + (1 - x) 2-butanone.

Table 1 Excess enthalpies of polar liquids with non-polar liquids.

polar liquid	non-polar liquid	excess enthalpy $H_m^E / \text{J mol}^{-1}$ (at max.)	reference
cyclohexanone	cyclohexane	900	9
	<i>n</i> -heptane	1210	9
2-butanone	cyclohexane	1300	3
	<i>n</i> -heptane	1340	21
1,2-dimethoxyethane	cyclohexane	1160	22
	<i>n</i> -hexane	1160	22
1,4-dioxane	cyclohexane	1560	23
	<i>n</i> -heptane	1640	24

に対して、polar な球状分子としてのシクロヘキサノンあるいはpolar な鎖状分子（どちらかと言うと平らな分子）としての2-ブタノンとの溶液を比較した。^{4-7,9)} シクロヘキサノンのdipole moment $10.27 \times 10^{-30} \text{ C m}$ は2-ブタノンのdipole moment $9.21 \times 10^{-30} \text{ C m}$ より若干大きい、それぞれnon-polar 溶媒のシクロヘキサノンや*n*-ヘプタンとの過剰エンタルピーはTable 1に見られるように2-ブタノンの方が相当大きく、分子間相互作用は2-ブタノン自身の方が

シクロヘキサノン自身より安定である。つまり、純液体において、2-ブタノンの方が、dipole moment に関して安定な配向をとっているのである。2-ブタノン分子は平面なアセトン骨格を持ち、それほどflexibleではないがdipole が分子平面上にありdipole-dipole 相互作用における配向に無理が無い。それに対し、シクロヘキサノン分子では分子上のdipole の位置と分子の形がdipole-dipole 相互作用における安定な配向をとりにくくしている。

二つのケトンに対してそれぞれシクロヘキサノンとメチルシクロヘキサノンの系の V_m^E はFigs.3, 4で見られるように正になり、溶液の分子packingは悪くなっている。純状態では、dipole momentによる分子packingの良い2-ブタノン系の V_m^E がもともと分子packingの悪いシクロヘキサノン系の4~5倍になる。

一方、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼンとの系はdipole-aromatic 相互作用によって本質的に負の V_m^E を示すが、aromatic 環に対しdipole の配向の良い2-ブタノン系の方が大きな負を示している。つまり、dipole-aromatic 相互作用による体積減少は、混合によってdipole-dipole 相互作用が乱されることによる体積増加を上回る。さらに、シク

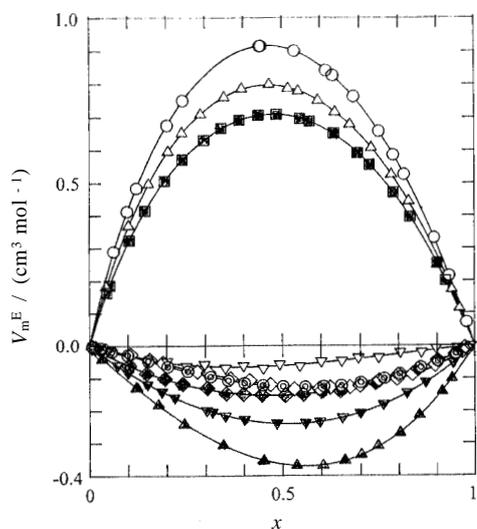


Fig.4 Excess volumes of the mixtures containing 2-butanone; \square , x 2-butanone + (1 - x) cyclohexane, \triangle ; x 2-butanone + (1 - x) methylcyclohexane, \circ ; x 2-butanone + (1 - x) n-heptane, \diamond ; 2-butanone + (1 - x) benzene, \square ; x 2-butanone + (1 - x) toluene, \triangle ; x 2-butanone + (1 - x) chlorobenzene, \circ ; x 2-butanone + (1 - x) 1,4-dioxane, \diamond ; x 2-butanone + (1 - x), and \square ; x 1,4-dioxane + (1 - x) 1,2-dimethoxyethane.

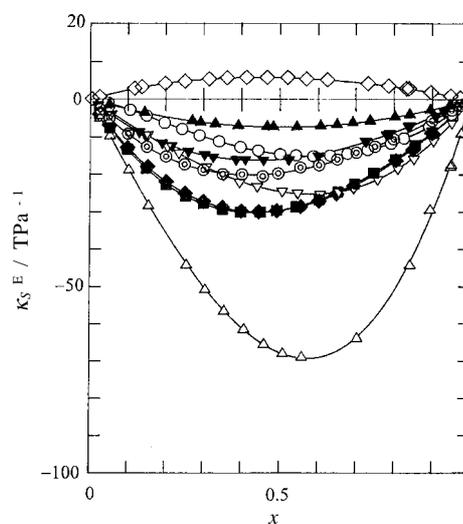


Fig.5 Excess isentropic compressibilities of the mixtures containing cyclohexanone; \square ; x cyclohexanone + (1 - x) cyclohexane, \triangle ; x cyclohexanone + (1 - x) methylcyclohexane, \circ ; x cyclohexanone + (1 - x) n-heptane, \diamond ; x cyclohexanone + (1 - x) benzene, \square ; x cyclohexanone + (1 - x) toluene, \triangle ; x cyclohexanone + (1 - x) chlorobenzene, \circ ; x cyclohexanone + (1 - x) 1,4-dioxane, \diamond ; x cyclohexanone + (1 - x) 1,2-dimethoxyethane, \square ; x cyclohexanone + (1 - x) 2-butanone.

ロヘキサノンの系ではこれらの溶液内でも配向が悪いことを示している。

比較のために使った *n*-ヘプタンとの系でも V_m^E に顕著な差が現れた。*n*-ヘプタンによって、2-ブタンもシクロヘキサノンも dipole-dipole 相互作用が乱されるため V_m^E はともに正であると予想された。測定の結果は2-ブタン系が正であるのに対し、シクロヘキサノン系ではシクロヘキサノン側で負になっている。これは、球状分子のシクロヘキサノンが純状態で持っている球状分子の packing による大きなすき間に、flexible な *n*-ヘプタンが潜り込んで行くことによる負の効果が現れているためである。これは CMO (correlation of molecular orientation)²⁵⁻²⁸⁾ と言われる効果である。

κ_S^E について言えば、dipole moment によって packing が良くなる系は一般に圧縮されにくくなるが、Fig.5 に示されるようにシクロヘキサノン + *n*-ヘプタン系は特に圧縮されにくい。シクロヘキサノン分子の packing のすき間を flexible な *n*-ヘプタンが埋めることにより圧縮されにくくなっていることを示している。シクロヘキサノンと aromatic 分子の系は packing がそれほど良くならないため小さな正か負を示している。それに反し、Fig.6 に見られるように、

2-ブタノンの系における non-polar な aliphatic 分子との混合では正の V_m^E から判断されるようになりかなり圧縮され易くなっている一方、aromatic 分子との混合では dipole-aromatic 相互作用のためかなり圧縮されにくくなっている。

5. 形が異なる polar な分子同士ではどうなるか？

球状分子のシクロヘキサノン、鎖状分子ではあるが flexibility の小さな2-ブタン、球状分子の1,4-ジオキサン、flexible な鎖状分子の1,2-ジメトキシエタン、この四つの polar な分子による六つの溶液の測定結果を Figs.3, 4 に示す。それぞれ大きな dipole moment を持つ形の違うケトンと dipole moment はそれほど大きくはないがかなり polar で形の違うジエーテルという、特徴のある分子の系で、結果は面白いものであった。^{29,30)}

特に、dipole moment の大きさからは non-polar に近い 1,4-ジオキサンは non-polar 溶媒との過剰エンタルピーの結果をみるとかなり polar と考えなければならない。Table 1 に示したように、non-polar なシクロヘキサノン、*n*-ヘプタンあるいは *n*-ヘキサノンとの混合系の過剰エンタルピーは、1,4-

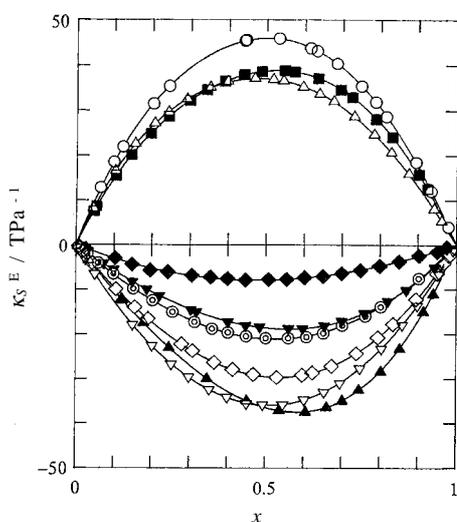


Fig.6 Excess isentropic compressibilities of the mixtures containing 2-butanone; \circ , x 2-butanone + (1 - x) cyclohexane, \square ; x 2-butanone + (1 - x) methylcyclohexane, \triangle ; x 2-butanone + (1 - x) n-heptane, \diamond ; 2-butanone + (1 - x) benzene, \circ ; x 2-butanone + (1 - x) toluene, \square ; x 2-butanone + (1 - x) chlorobenzene, \triangle ; x 2-butanone + (1 - x) 1,4-dioxane, \diamond ; x 2-butanone + (1 - x), and \circ ; x 1,4-dioxane + (1 - x) 1,2-dimethoxyethane.

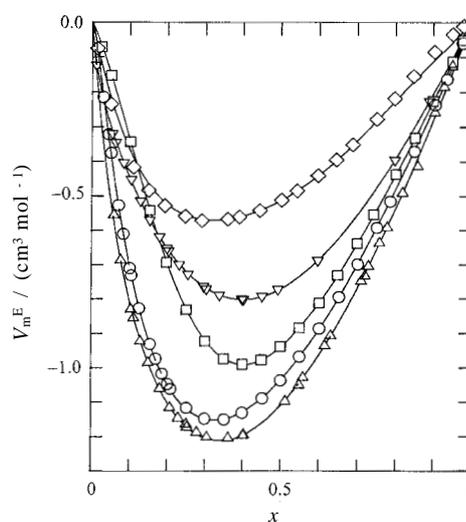


Fig.7 Excess volumes of the mixtures containing water; \circ ; x 2-ethoxyethanol + (1 - x) water, \square ; x 2-isopropoxyethanol + (1 - x) water, \triangle ; x 2-isobutoxyethanol + (1 - x) water, \diamond ; x dimethylsulfoxide, \circ ; x acetonitrile + (1 - x) water.

ジオキサンの系が最も大きく、 $1550 \sim 1650 \text{ J mol}^{-1}$ 、次いで2-ブタン、1,2-ジメトキシエタンと続き、一番dipole momentの大きなシクロヘキサノンが $900 \sim 1200 \text{ J mol}^{-1}$ と最も小さな値を示している。つまり、純状態でのdipole-dipole相互作用に関する分子配向の良さの順になっているように思われる。1,4-ジオキサンのdipole-dipole相互作用に関する分子配向の良さとは何かという疑問に対し、分子上に向かい合わせにエーテル基によるdipoleが乗っており、dipole-dipole配向に関する多様性が生まれ、1,4-ジオキサン自身は純状態で非常に大きなdipole-dipole相互作用により安定化していると考えれば納得がいく。それに反し、シクロヘキサノンのように丸いものにしっぽの形をついたdipoleに関して良い配向は不自由で限られたものになることも明らかである。こういう純状態でのdipole-dipole相互作用の安定性は混合によって乱され壊されるが、溶液内では異種分子間あるいは同種分子間でdipole-dipole相互作用の再編成が行われ安定化が促される。その結果、六つの系では過剰エンタルピーは 300 J mol^{-1} より小さくなっている。^{6,28)}

これら六つの混合系の V_m^E ははっきりと分子の形で説明がつき、過剰エンタルピーの結果と順序は一致する。²⁹⁾ 球

状分子同士のシクロヘキサノン + 1,4-ジオキサン系のみが正の V_m^E を示し、他の系はすべて負である。溶液内に新しく働くdipole-dipole相互作用のため分子間の距離は純状態に比べあまり広がりも縮みもしない。したがって、 V_m^E は正であっても負であってもnon-polar溶媒との混合系に比べれば小さい。bulkyでsolidな球状分子同士の系であるシクロヘキサノン + 1,4-ジオキサンの系は空間的に不利で V_m^E はわずかに正になっている。球状分子と鎖状分子の系は鎖状分子のflexibilityの違いも考慮する必要はあるが、球状分子の純状態で持っていたすき間を鎖状分子が利用するため負の V_m^E を示している。しかも、その利用できる空間は濃度に関係するため非対称なカーブになっている。2-ブタン + 1,2-ジメトキシエタンの系は鎖状分子同士の系で分子形態的には負になる根拠はないが、2-ブタンがsolidなアセトン骨格を持っているため、その影響が球状分子と同じように働いた可能性がある。

Figs.5, 6から判るように、このような系の κ_S は小さく、球状分子同士のシクロヘキサノン + 1,4-ジオキサンの系がわずかに零に近い正で若干溶液内に余裕ができていたのだが、他の系はすべて負であって、圧縮しにくくなっている。各成分の純状態における κ_S もあまり大きくないことがわかっている。

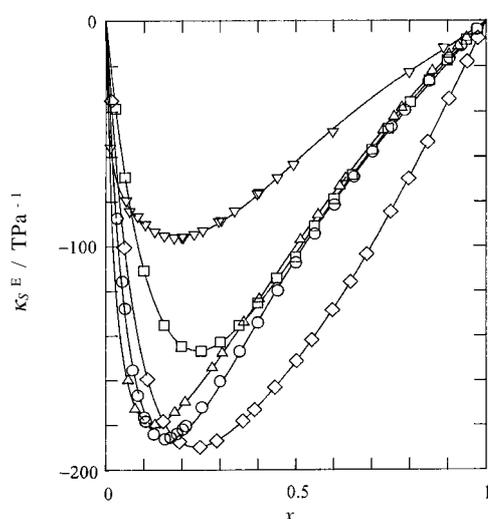


Fig.8 Excess isentropic compressibilities of the mixtures containing water; \triangle ; x 2-ethoxyethanol + (1 - x) water, \square ; x 2-isopropoxyethanol + (1 - x) water, \circ ; x 2-isobutoxyethanol + (1 - x) water, \diamond ; x dimethylsulfoxide, \times ; x acetonitrile + (1 - x) water.

6. 水溶液ではどうなるか？

水溶液の場合、non-polar 溶媒との全濃度領域にわたる混合系は殆ど見られないので、polar 溶媒の水溶液に話は限られる。 V_m^E に関しては、水の純状態に存在する水素結合の net-work が壊されることによる体積収縮が大きく、しかも水分子が大抵の polar 有機溶媒に比べ小さいので溶液内のすき間の何処へでも入り込み、Fig.7で見られるように、 V_m^E は大きな負になりしかも異分子間で水素結合する系では水側に大きく偏っている。しかし、水素結合の弱い系ではそれほど偏ることもなく、 V_m^E もそれほど大きくはない。この体積収縮は殆ど水に起因するため相手の有機溶媒の形状による影響を見ることは難しい。どちらかと言うと異分子間の水素結合を云々することが多く、相手の分子の形状については水素結合を邪魔するような部分があるかどうかの話になることが多いので、若干今までの話とは違ってくる。水溶液の話としては水溶液内での水の構造に研究者の目は向いているようで、私もその観点から見てきた。³¹⁻³⁵ 体積減少が非常に大きいため、これらの系は κ_S^E も Fig.8 に見られるように負で非常に大きく、想像を絶する程である。

おわりに

Non-polar 分子であれ polar 分子であれ、分子の形が溶液

の熱力学量に、特に choric な熱力学量に、かなり大きな影響を与えることが判る。分子の大きさはその形と同様に溶液の熱力学量に影響を与えるが³⁶ 本稿では論点を絞るため無視できる系を考察した。

文献

- 1) K. Tamura, S. Murakami, and S. Doi, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 325 (1985).
- 2) K. Tamura, *Fluid Phase Equilibria* **182**, 303 (2001).
- 3) K. Tamura, *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 1345 (2001).
- 4) K. Ohmuro, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 163 (1987).
- 5) K. Ohmuro, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 171 (1987).
- 6) K. Tamura and A. Osaki, *Thermochim. Acta* **352-354**, 11 (2000).
- 7) K. Ohmuro, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **29**, 287 (1997).
- 8) K. Nishikawa, K. Ohmuro, K. Tamura, and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **267**, 323 (1995).
- 9) K. Nishikawa, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **30**, 229 (1998).
- 10) Y. Koga and K. Tamura, 熱測定 (*Netsu Sokutei*) **27**, 195 (2000).
- 11) K. Tamura, *J. Therm. Anal. Cal.* **57**, 759 (1999).
- 12) K. Tamura, A. Osaki, and Y. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 121 (1999).
- 13) K. Tamura, J. Hu, C. Trandum, P. westh, C. A. Haynes, and Y. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 355 (2000).
- 14) P. de St. Romain, H. T. Van, and D. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **75**, 1700 and 1707 (1979).
- 15) J. C. Cobos, *Fluid Phase Equilibria* **133**, 105 (1997).
- 16) 村上幸夫, 田村勝利, 熱測定の進歩 **3**, 13 (1985).
- 17) O. Kiyohara, C. J. Halpin, and G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 849 (1978).
- 18) G. C. Benson and O. Kiyohara, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 1061 (1979).
- 19) K. Tamura, K. Ohmuro, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 121 (1984).
- 20) M. Takenaka, R. Tanaka, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 399 (1982).
- 21) O. Kiyohara, Y. P. Handa, and G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 453 (1979).
- 22) A. de Torre, I. Velasco, S. Otin, and C. Gutierrez Losa, *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 87 (1980).
- 23) T. Takigawa, H. Ogawa, K. Tamura, and S. Murakami, *Fluid Phase Equilibria* **136**, 257 (1997).

- 24) A. Inglese, E. Wilhelm, J.-P. E. Grolier, and H. V. Kehiaian, *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 217 (1980).
- 25) D. Patterson, *Pure Appl. Chem.* **47**, 305 (1976).
- 26) P. Tancrede, P. Bothorel, P. de St. Romain, and D. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* **73**, 15 (1977).
- 27) P. Tancrede, D. Patterson, and P. Bothorel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* **73**, 29 (1977).
- 28) M. Barba and D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **82**, 40 (1978).
- 29) K. Tamura and T. Yamasawa, *J. Therm. Anal. Cal.* **69**, 849-863 (2002).
- 30) S. Baluja, T. Matsuo, and K. Tamura, *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 1545 (2001).
- 31) K. Miyai, M. Nakamura, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Solution Chem.* **26**, 973 (1997).
- 32) K. Tamura, S. Tabata, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **30**, 1319 (1998).
- 33) K. Tamura, T. Sonoda, and S. Murakami, *J. Solution Chem.* **28**, 777 (1999).
- 34) S. Doi, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **32**, 729 (2000).
- 35) K. Tamura, M. Nakamura, and S. Murakami, *J. Solution Chem.* **26**, 1199 (1997).
- 36) S. Fujii, K. Tamura, and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **257**, 1 (1995).

要 旨

溶液の熱力学量に分子の形と非等方的相互作用は強い影響を与えている。過剰体積や過剰圧縮率等、特に体積に関係した量にその影響が現れる。Non-polar 分子系でも polar 分子系でも分子 packing や分子配向を通じて、分子の形が濃度不均一を助長している。Non-polar 分子同士で形の異なる溶液、polar で球状あるいは鎖状分子と non-polar な球状分子との溶液、および polar な分子同士の溶液において分子の形の与える影響について議論した。

田村勝利 Katsutoshi Tamura
元大阪市立大学理学研究科物質分子専攻
助教授・現同非常勤講師, Former
Associate Professor, Graduate School
of Science, Osaka City Univ., TEL. 072-
824-0119, FAX. 072-824-0119, e-mail:
tamrak67@deluxe.ocn.ne.jp
研究テーマ: 溶液の熱力学測定
趣味: 音楽, スクエア・ダンス, 読書