

解 説

液体状態，臨界点近傍，気体状態での  
二成分系の過剰エンタルピー

方 国松, 大場 正春, 前林 正弘

名城大学 農学部

(受取日: 2017年7月25日, 受理日: 2017年9月13日)

**Excess Enthalpies of Binary Mixtures  
in Liquid State, near the Critical Points and Gas State**

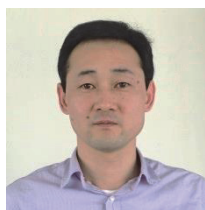
GuoSong Fang, Masaharu Ohba, and Masahiro Maebayashi

Faculty of Agriculture, Meijo University

(Received Jul. 25, 2017; Accepted Sep. 13, 2017)

The excess enthalpy  $H_m^E$  is important in order to understand the mixed state of fluids and intermolecular interaction. The behaviors of  $H_m^E$  of a binary mixture in the liquid state, near the critical points and gas state are quite different each other. In this article, the characteristics of the behaviors of  $H_m^E$  in each state are summarized briefly, and the cause of the difference in each characteristic is discussed in terms of the difference of the main factor of intermolecular interactions affecting the behavior of  $H_m^E$ . At first, the behaviors of  $H_m^E$  of binary mixtures containing aromatic or alcoholic molecular are described. The influences of the  $\pi$ - $\pi$  interaction and the hydrogen bond on  $H_m^E$  are discussed over a wide range of temperature and pressure in the liquid state. Next, the specific behavior of  $H_m^E$  at near the critical points are discussed with respect to the relation of the experimental states of  $H_m^E$  to the location of the critical points, the vapor pressure curves and their extended curves of component fluids on the  $p$ - $T$  plane. Finally, The contribution of the dipole moment and the polarizability of component molecules to the behaviors of  $H_m^E$  at gas state is discussed by comparing  $H_m^E$  of polar molecules + benzene or cyclohexane mixtures.

Keywords: Excess enthalpy, Flow mixing calorimeter, High temperature-high pressure, Binary mixture, Benzene, Cyclohexane.



方 国松  
GuoSong Fang  
E-mail: fangguosong78@gmail.com



大場 正春  
Masaharu Ohba  
E-mail: ohba@meijo-u.ac.jp



前林 正弘  
Masahiro Maebayashi  
E-mail: mmae@meijo-u.ac.jp

## 1. はじめに

蒸気圧曲線は液体と気体が共存できる温度と圧力を  $p$ - $T$  図に示したものである。蒸気圧曲線に沿って温度と圧力を増加させると、共存する液体と気体の密度の差は小さくなり、ある温度と圧力で等しくなる。この温度と圧力は臨界点と呼ばれ、臨界点を越えた物質は超臨界流体と呼ばれる。液体、気体、超臨界流体は流動性を持ち、共に流体と言われる。実際に地球に存在する流体はほとんどが混合流体である。例えば空気は酸素、二酸化炭素などが混合した気体の混合流体であり、酒はエタノールと水などが混合した液体の混合流体である。混合流体は我々の生活と密接に関連しており、流体の混合を理解することには重要な意義がある。最も単純な混合は二成分の混合であり、二成分系の過剰エンタルピー ( $H_m^E$ ) は分子間相互作用や混合状態を理解するための手掛かりを与えるため、その測定は広い温度と圧力範囲で測定されてきた。しかし、二成分系の  $H_m^E$  は液体状態、臨界点近傍あるいは気体状態のそれぞれについて個別に研究されており、複数の状態に渡る系統的な研究はこれまでほとんどなされていなかった。 $H_m^E$  の挙動は複数の要素により決められ、 $H_m^E$  への各要素の寄与の重みは状態の変化により変わるため、 $H_m^E$  の挙動と各要素の関係を明らかにするには複数の状態に渡って  $H_m^E$  の挙動を包括的に理解する必要がある。そこで、筆者らはベンゼン+シクロヘキサン系の  $H_m^E$  を液体状態から臨界点近傍まで系統的に測定してきた。<sup>1,2)</sup> 本稿ではベンゼン+シクロヘキサン系を中心に、液体状態、臨界点近傍、気体状態での二成分系の  $H_m^E$  の挙動とその起源について紹介する。

## 2. 装置

### 2.1 $H_m^E$ 測定の原理

$H_m^E$  は実在混合のエンタルピーの変化量 ( $\Delta_{\text{mix}}H$ ) と理想混合のエンタルピーの変化量 ( $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{ideal}}$ ) の差として定義される。理想溶液は任意の成分の蒸気圧がラウールの法則に完全に従う溶液であり、理想混合の  $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{ideal}}$  がゼロなので、 $H_m^E$  は  $\Delta_{\text{mix}}H$  と等しくなる。

$$H_m^E = \Delta_{\text{mix}}H \quad (1)$$

エンタルピーの定義 ( $H = U + pV$ ) より、定圧での  $\Delta_{\text{mix}}H$  は次のように表現される。

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}U + p\Delta_{\text{mix}}V \quad (2)$$

ここで、 $\Delta_{\text{mix}}U$  は系の内部エネルギーの変化量、 $\Delta_{\text{mix}}V$  は体積の変化量である。熱力学第一法則より、定圧での混合により発生する熱量 ( $Q_{\text{mix}}$ ) は次のように表現される。

$$Q_{\text{mix}} = -(\Delta_{\text{mix}}U + p\Delta_{\text{mix}}V) \quad (3)$$

従って、 $H_m^E$  は定圧での混合熱と絶対値が等しく、混合熱の測定により決定することができる。混合熱の測定にはいろいろな方法があるが、本研究ではサーモジュールを通じて混合熱を一定温度の熱溜りに散逸させる伝導法で  $H_m^E$  を測定した。サーモジュールは中を通過する熱流に比例した起電力を出す。この出力電圧より  $H_m^E$  が求められる。

### 2.2 高温高压フロー式熱量計

$H_m^E$  の測定に用いる熱量計は混合方法の違いによりバッチ式、連続希釈式、フロー式に分類され、中でも高温高压での  $H_m^E$  の測定はフロー式混合熱量計が主流である。フロー式混合熱量計は、① ポンプと背圧調整弁等を用いて圧力の調整が簡単にできる、② 各成分の流速を変えることで多

くの混合比での  $H_m^E$  が簡単かつ迅速に測定できる、③ 一つの温度と圧力の条件で測定値が安定するまで測定を続けることができるため、測定環境の突発的な変化の影響を防ぐことができ、高精度で  $H_m^E$  を測定できるという利点がある。

高温高压フロー式熱量計の開発は1980年代に始まり、Buseyら<sup>3)</sup> は双子型の構造であるカルベ式熱量計を開発し、Christensenら<sup>4)</sup> はヒーターとペルチェ冷却装置が付いた均熱円筒にチューブ状の混合セルが巻かれた熱量計を開発した。Buseyらの熱量計は混合熱を一定温度の熱溜りに散逸させ、サーモパイルで測定する伝導型であり、Christensenらの熱量計は均熱円筒の温度を一定に保つために必要な熱量を補償する入力補償型である。その後、Mathonatら<sup>5)</sup> はカルベ式熱量計を高温高压熱量計に改造し、Wormaldら<sup>6)</sup> は双子型かつ入力補償型の熱量計を開発した。

本研究で用いた高温高压フロー式混合熱量計はMathonatらの熱量計を改良して新しく製作されたものである。<sup>1,7)</sup> 熱量計の改良点は、混合前の二種類の成分流体が流れるパイプを二重管パイプの内管と外管にそれぞれつなぐための高圧継ぎ手を、メインヒートシンクブロックと熱接触させたサブヒートシンクブロックに熱接触させて固定した点である。これにより、高圧継ぎ手が熱ブロックから浮いていることで、混合前試料の温度が不確定となることを防ぐことができる。Christensenらはwater + ethanol系<sup>8-10)</sup> について298~473 K, 0.1~15 MPaの範囲で多くの組成で  $H_m^E$  を測定し、この系を高温高压混合熱量計のテストに用いることを提案している。(423.2, 523.2) Kと15.0 MPaでのwater + ethanol系の  $H_m^E$  をFig.1に示した。筆者らの  $H_m^E$  の測定結果は熱量計の構造が異なるChristensenら、Mathonatら、Wormaldらの測定結果とよく一致した。

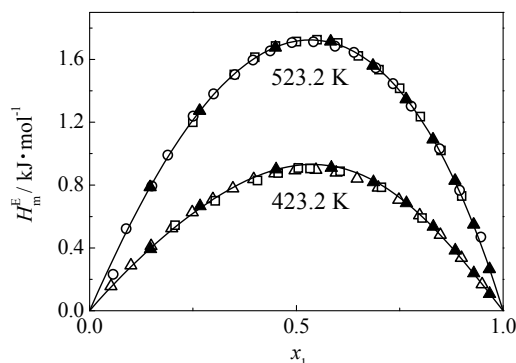


Fig.1 The  $H_m^E$  at (423.2 and 523.2) K and 15.0 MPa for water(1)+ethanol(2) mixture.  $\blacktriangle$ , Our calorimeter;<sup>7)</sup>  $\Delta$ , Christensen *et al.*;<sup>10)</sup>  $\square$ , Wormald *et al.*;<sup>6)</sup>  $\circ$ , Mathonat *et al.*<sup>5)</sup>

## 3. 液相での $H_m^E$

### 3.1 $H_m^E$ への $\pi$ - $\pi$ 相互作用の影響

シクロヘキサンは分子式  $C_6H_{12}$  を持つ環状飽和炭化水素であり、ベンゼンは分子式  $C_6H_6$  を持つ最も構造が単純な芳香族炭化水素である。ベンゼン分子間には  $\pi$ - $\pi$  相互作用が働く。 $\pi$ - $\pi$  相互作用はファンデルワールス力よりやや強く、いろいろな分子の立体配座や超分子構造形成に影響を与える。液体ベンゼンは  $\pi$  電子系によりスタッキング構造のクラスターを形成しており、Hopkins<sup>11)</sup>らと Langridge-Smith<sup>12)</sup>らのベンゼンのクラスター振動スペクトル領域の報告を契機にその研究は多くなされている。

ベンゼンが含まれた二成分系とシクロヘキサンが含まれた二成分系の  $H_m^E$  の組成依存性を Fig.2 に示した。benzene +

*n*-hexane<sup>13)</sup> or 1-propanol<sup>14)</sup>系の $H_m^E$ はこの系のベンゼンをシクロヘキサンに置き換えた cyclohexane + *n*-hexane<sup>15)</sup> or 1-propanol<sup>16)</sup>系の $H_m^E$ より最大で約 0.6 kJ·mol<sup>-1</sup>大きかった。これはシクロヘキサン分子間の相互作用(分散力)よりベンゼン分子間の相互作用(分散力+ $\pi$ - $\pi$ 相互作用)の方が強いためである。

$\pi$ - $\pi$ 相互作用より強い分子間相互作用に水素結合がある。水素結合はファンデルワールス力より 10 倍程度強い。水またはアルコールなどは水素結合により会合体を形成し、水素結合が強いため、これらの会合体は容易には破壊されない。Fig.3 で見られるように cyclohexane + 1-propanol 系の $H_m^E$ の立ち上がりは 1-propanol の高組成側の端より低組成側の端の方が急激であった。これは、1-propanol が多いときは水素結合が強いため 1-propanol の会合体を破壊せずに、cyclohexane が 1-propanol の会合体の隙間に入り込むが、1-propanol が少ないときは 1-propanol の会合体が破壊され、1-propanol が cyclohexane 中に分散することで、水素結合が切断され、異種分子間では水素結合を形成せず、 $H_m^E$ へ正の寄与をするためである。しかし、benzene には  $\pi$  電子系によるスタッキング構造のクラスターが存在するにも関わらず、benzene + cyclohexane<sup>1)</sup>系の $H_m^E$ の立ち上がりはその組成依存性の両端でほぼ同じ程度であった。このことより、 $\pi$  電子系によるスタッキング構造のクラスターは比較的容易に破壊されるもので、benzene が多い時も benzene の  $\pi$ - $\pi$  相互作用の形成は cyclohexane に妨げられることがわかる。

このように液相での $H_m^E$ の挙動は $\pi$ - $\pi$ 相互作用や水素結合など、異種分子間と同種分子間の相互作用の違いに大きく影響されている。また、液相での $H_m^E$ の挙動は分子の形や大きさにも大きく影響される。これは無極性分子同士で

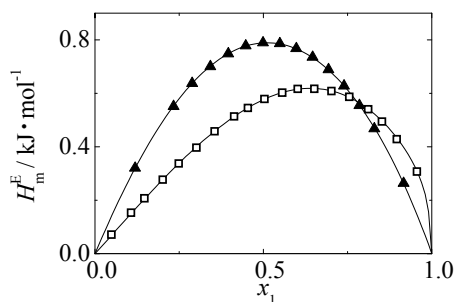


Fig.2 The composition dependences of  $H_m^E$  at 298.2 K and 0.1 MPa for the binary mixtures containing benzene or cyclohexane. ■, benzene(1) + 1-propanol(2);<sup>14)</sup> ●, benzene(1) + *n*-hexane(2);<sup>13)</sup> □, cyclohexane(1) + 1-propanol(2);<sup>16)</sup> ○, cyclohexane(1) + *n*-hexane(2).<sup>15)</sup>

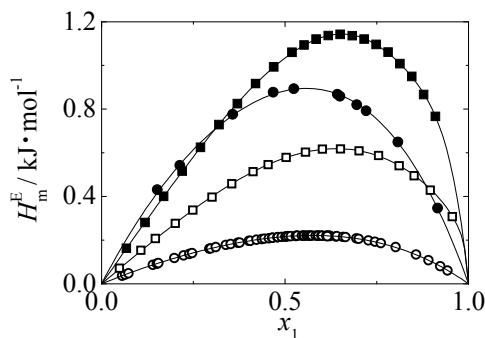


Fig.3 The composition dependences of  $H_m^E$  at 298.2 K and 0.1 MPa for binary mixtures containing hydrogen bond or  $\pi$ - $\pi$  interaction. □, cyclohexane(1) + 1-propanol(2);<sup>16)</sup> ▲, benzene(1) + cyclohexane(2).<sup>1)</sup>

分子の形と大きさが異なる cyclohexane + *n*-alkane (C=6-17)<sup>15)</sup>系の $H_m^E$ の挙動より理解することができる。これらの $H_m^E$ の組成依存性は cyclohexane の組成が大きい方に少し歪み、 $H_m^E$ の値はアルカンの炭素数が増えるにつれて大きくなった。

### 3.2 液相での広い温度範囲での benzene + cyclohexane 系と *n*-hexane+ 1-hexanol 系の $H_m^E$ の挙動

benzene + cyclohexane 系は $H_m^E$ の組成依存性の対称性が良く、その振る舞いは正則溶液に近いと考えられる。*n*-hexane+ 1-hexanol 系では、3.1 で述べたように混合物中にも水素結合による会合体が相当数残っているため、 $H_m^E$ の立ち上がりはその組成依存性において 1-hexanol の高組成側よりも低組成側の方が急激である。

Fig.4 に benzene + cyclohexane 系<sup>1)</sup>と *n*-hexane + 1-hexanol 系<sup>17)</sup>の等モルでの $H_m^E$ の温度依存性を示した。benzene + cyclohexane 系の $H_m^E$ は温度が高くなるにつれて小さくなった。このことも、ベンゼン+シクロヘキサン系が正則溶液に近い振る舞いをするを示している。

*n*-hexane+ 1-hexanol 系の $H_m^E$ は低温では温度上昇に伴って大きくなったが、450 K 以上では benzene + cyclohexane 系と同様に温度が高くなるにつれて小さくなった。 $H_m^E$ の組成依存性のピークの座標が(0.5, 1)になるように式(4)と式(5)を用いて *n*-hexane + 1-hexanol 系と benzene + cyclohexane 系の広い温度と圧力範囲での $H_m^E$ の組成依存性を規格化した結果を Fig.5 に示す。*n*-hexane + 1-hexanol 系の $h_R^E$ の $x_R$ 依存性は 450 K 以下では式(6)で与えられる曲線から大きくずれているが、450 K 付近以上では benzene + cyclohexane 系と同様に式(6)の結果とほぼ一致している。<sup>1)</sup>

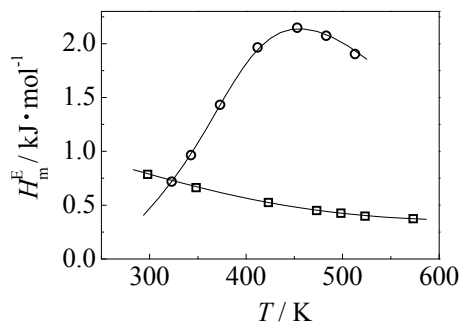


Fig.4 The temperature dependence of  $H_m^E$  at  $x = 0.5$  and 15 MPa. □, benzene + cyclohexane mixture<sup>1)</sup>; ○, *n*-hexane+ 1-hexanol mixture<sup>17)</sup>.

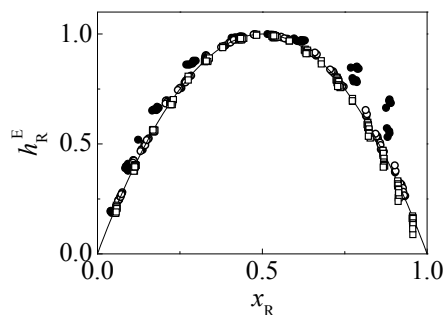


Fig.5 The  $x_R$  dependences of  $h_R^E$  obtained from eqs. (4) and (5) for the  $x$  dependences of  $H_m^E$  of benzene + cyclohexane mixture and *n*-hexane + 1-hexanol mixture<sup>1)</sup>. □, 298~573 K and 5~25 MPa for benzene + cyclohexane mixture. ○, 323~373 K and 3.5~15 MPa; ●, 453~513 K and 3.5~15 MPa for *n*-hexane + 1-hexanol mixture. The solid line is the graphic representation of the eq. (6).

式(4)と式(5)での  $H_m^E$  と  $x_{\max}$  は、それぞれ  $H_m^E$  の最大値とそこでの組成である。これらのことより、*n*-hexane + 1-hexanol 系は 450 K 以上で正則溶液に近い状態になっていると考えられる。

450 K 付近までの *n*-hexane + 1-hexanol<sup>17)</sup> 系の  $h_R^E$  の  $x_R$  依存性が式(6)の結果からずれたことと 450 K 以下では温度上昇に伴い  $H_m^E$  が大きくなったことから、この系では水素結合による会合体は 450 K 付近まで存在すると考えられる。

$$h_R^E = H_m^E / H_{\max}^E \quad (4)$$

$$x_R = \begin{cases} \frac{0.5x}{x_{\max}} & x \leq x_{\max} \\ \frac{0.5(x-x_{\max})}{(1-x_{\max})} + 0.5 & x \geq x_{\max} \end{cases} \quad (5)$$

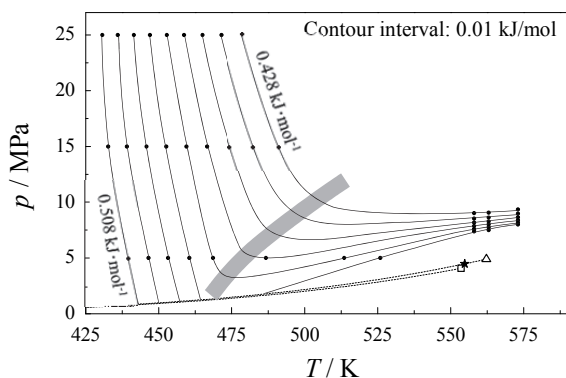
$$h_R^E = 4x_R(1-x_R) \quad (6)$$

このように  $\pi$ - $\pi$  相互作用と水素結合の切断は共に  $H_m^E$  への寄与をするが、その強さが異なるため、温度変化に対する  $H_m^E$  の振る舞いは異なった。

### 3.3 液相から臨界点に近づくにつれての $H_m^E$ の挙動

液相でのベンゼンのモル分率 0.5 での benzene + cyclohexane 系の  $H_m^E$  の等高線を Fig.6 に示した。<sup>18)</sup> 等高線の間隔は臨界点に近づくにつれて急激に狭くなった。図中の薄く塗った帯状の領域は  $H_m^E$  の谷を示す。この谷を境に、低温側での  $H_m^E$  は温度が高くなるにつれてなだらかに小さくなり、高温側での  $H_m^E$  は臨界点に近づくにつれて急激に大きくなるのがわかる。これは臨界点に近づくにつれて  $\pi$ - $\pi$  相互作用より他の要素の影響が大きくなったためである。このことについては次章で詳しく述べる。

液相での臨界点近傍は物性が急激に変化するため、よく亜臨界領域と呼ばれているが、それは明確に定義されていない。本稿では谷より高温低圧側の液相での領域をベンゼンのモル分率 0.5 での混合物の亜臨界領域と呼ぶ。このことは液体と亜臨界領域の境目が  $H_m^E$  の挙動より決定できることを示している。



**Fig.6** The contours of  $H_m^E$  at  $x = 0.5$  in the liquid phase for the benzene + cyclohexane mixture.<sup>18)</sup> The contour interval is 0.01  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $\Delta$ , the critical point of benzene;<sup>19)</sup>  $\square$ , the critical point of cyclohexane;<sup>19)</sup>  $*$ , the critical point of this mixture at  $x = 0.5$ .<sup>20)</sup> The dotted lines are vapor pressure curves of benzene and cyclohexane, which were determined from Wagner's equation<sup>21)</sup>.

## 4. 臨界点近傍での $H_m^E$

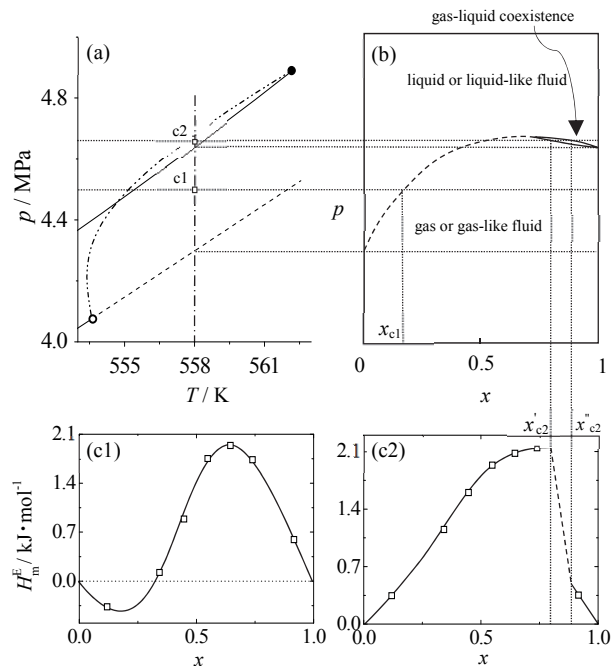
### 4.1 $H_m^E$ の組成依存性の特異性

1967 年にマックスプランク石炭研究所が超臨界  $\text{CO}_2$  を用いた脱カフェイン技術を実用化し、これが契機となって臨界点近傍での二成分系の  $H_m^E$  が測定されるようになった。Ott らは ethane + ethane,<sup>22)</sup> propane + ethane,<sup>23)</sup> propane + ethene<sup>24)</sup> 系の  $H_m^E$  を測定し、Wormald らは carbon dioxide + ethane,<sup>25-27)</sup> carbon dioxide + ethene,<sup>28)</sup> carbon dioxide + sulfur hexafluoride<sup>29-30)</sup> 系の  $H_m^E$  を測定し、筆者らは臨界温度が高い benzene + cyclohexane<sup>2)</sup> 系の  $H_m^E$  を測定した。これらの二成分系の  $H_m^E$  の組成依存性は臨界点近傍で大きく歪んだり、S 字型を示したりするなどの特異的な挙動を示した。

benzene + cyclohexane 系の臨界点近傍での  $p$ - $T$  相図、 $p$ - $x$  相図、 $H_m^E$  の組成依存性を Fig.7 の (a)、(b)、(c) にそれぞれ示した。Fig.7(a) での破線はシクロヘキサンの蒸気圧曲線を自然に伸ばした延長線であり、式(7)(文献 31 の式(A.2))により定義される延長線<sup>31)</sup>と臨界点近傍ではほぼ一致している。

$$\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2}\right)_p = 0 \quad (7)$$

ここで、 $\rho$  は密度である。シクロヘキサンは蒸気圧曲線の延長線の高圧側では密度が高い液体的流体であり、蒸気圧曲線の延長線の低圧側では密度が小さい気体的流体である。Fig.7(a) 中に c1 で示した状態の温度と圧力はベンゼンの蒸気圧曲線とシクロヘキサンの蒸気圧曲線の延長線に位置するため、この温度と圧力では、ベンゼンは気体であり、シクロヘキサンは液体的流体である。Fig.7(b) の  $p$ - $x$  相図より、ベンゼンとシクロヘキサンの混合物は  $x_{c1}$  より低い組成では液体的流体であり、 $x_{c1}$  より高い組成では気体的流体または気体であることがわかる。気体のベンゼンと液体的なシクロヘキサンが混合すると、 $x_{c1}$  より低い組成では液体的



**Fig.7** (a) The  $p$ - $T$  phase diagram.  $\bullet$ , the critical point of benzene;  $\circ$ , the critical point of cyclohexane;  $---$ , the critical locus.<sup>20)</sup> The broken line is an extended line simply extrapolated from the vapor pressure curve of cyclohexane. (b) The  $p$ - $x$  phase diagram. (c) The composition dependences of  $H_m^E$  at points c1 and c2 in (a) for  $\{x \text{ benzene} + (1-x) \text{ cyclohexane}\}$  mixture.<sup>2)</sup>

流体であり、 $x_{c1}$  より高い組成では気体的流体または気体であることがわかる。気体のベンゼンと液体的なシクロヘキサンが混合すると、 $x_{c1}$  より低い組成では液体的混合物が形成され、 $x_{c1}$  より高い組成では気体的なまたは気体の混合物が形成される。そのため、 $x_{c1}$  より低い組成で混合するときには気体のベンゼンが凝集するような現象がおこる。この過程は発熱過程であり、 $H_m^E$  へ負の寄与をする。また、 $x_{c1}$  より高い組成では液体的流体のシクロヘキサンが蒸発するような現象がおこる。この過程は吸熱過程であり、 $H_m^E$  へ正の寄与をする。そのため、 $H_m^E$  の組成依存性は Fig.7(c1) で示されるような S 字型になったと考えられる。

Fig.7(a)中の c2 での温度と圧力はベンゼンの蒸気圧曲線と臨界軌跡に囲まれた領域に位置する。Fig.7(b)の  $p$ - $x$  相図より c2 での圧力は混合物の液体と気体の共存領域を通過することがわかる。てこの法則<sup>32)</sup>より  $x_{c2}$  と  $x_{c2}''$  の間の混合物の液体と気体の物質量の割合は組成の変化量に比例して変化する。そのため、 $H_m^E$  の組成依存性は Fig.7(c2)で破線により示されているように  $x_{c2}$  と  $x_{c2}''$  の間では直線的に変化する。

以上より、臨界点近傍での  $H_m^E$  の組成依存性の特異的な挙動は、特異的な分子間相互作用によるものではなく、純成分の密度の差が大きいことと混合流体の密度が組成変化に伴い大きく変わることによるものであることがわかる。また、 $p$ - $x$  相図が異なると臨界点近傍での  $H_m^E$  の組成依存性の挙動も大きく異なることが明らかである。 $p$ - $x$  相図は臨界軌跡の形により決定される。臨界軌跡の形状は  $p$ - $T$  図での各成分の臨界点の相対的な位置に依存することが塚本ら<sup>33)</sup>により明らかにされている。結果として、臨界点近傍での  $H_m^E$  の組成依存性の挙動は  $p$ - $T$  図での両成分の臨界点の位置に依存すると言える。

#### 4.2 $H_m^E$ の圧力依存性の特異性

benzene + cyclohexane 系の 573 K でのベンゼンのモル分率 0.5 での  $H_m^E$  の圧力依存性を Fig.8 に示した。 $H_m^E$  の圧力依存性は二つの極大値を示す特異的な挙動を示した。この挙動は純成分と混合物のエンタルピーより理解することができる。

ベンゼン、シクロヘキサン及びこれらの等モル混合物それぞれの 573 K でのエンタルピーを 0.1 MPa を基準として表した相対エンタルピー ( $\Delta H$ ) の圧力変化の様式図を Fig.9 に示した。

$$\Delta H(p, 573\text{K}) = H(p, 573\text{K}) - H(0.1\text{MPa}, 573\text{K}) \quad (8)$$

この場合、573 K でのシクロヘキサン及びこれらの等モル混合物の  $\Delta H$  は全て 0.1 MPa で 0 となる。Fig.9 は相対エンタルピーの圧力変化を模式的に表したものであり、見やすくするために、等モル混合物とシクロヘキサンについては適当な量だけずらして表示した。ベンゼンの相対エンタルピーは Lenoir ら<sup>34)</sup>の測定結果を参考に描いたものであり、5~7 MPa 付近(蒸気圧曲線の延長線との交点付近)で大きく変化する S 字型の曲線となっている。これは、573 K で圧力を変化させたとき、蒸気圧曲線の延長線付近で流体の密度が大きく変化し、それに伴ってエンタルピーも大きく変化するためである。Fig.9 に示したシクロヘキサン及び混合物については測定結果が報告されていないが、このような S 字型挙動は benzene, *n*-pentane, acetone 等その他多くの純流体あるいはそれらの混合流体でも観測されており<sup>34-42)</sup>、普遍的な現象と考えられるため、S 字型曲線として描いた。急激にエンタルピーが変化する圧力範囲はそれぞれの流体の蒸気圧曲線の延長線が 573 K を通過する付近の圧力である。

任意の温度と圧力での過剰エンタルピー  $H_m^E(p, T, x)$  は相対エンタルピーと次式の間がある。

$$H_m^E(p, T, x) = H_m^E(0.1\text{MPa}, T, x) + [\Delta H_{\text{mix}}(p, T, x) - (x_A \Delta H_A(p, T) + x_B \Delta H_B(p, T))] \quad (9)$$

ここで、 $\Delta H_{\text{mix}}(p, T, x)$  は混合物の相対エンタルピー、 $\Delta H_A(p, T)$  と  $\Delta H_B(p, T)$  はそれぞれ物質 A と物質 B の相対エンタルピーであり、 $x_A$  と  $x_B$  はそれぞれ物質 A と物質 B のモル分率である。

573 K でのベンゼンとシクロヘキサンの  $\Delta H$  の算術平均 ( $0.5\Delta H_{\text{benzene}} + 0.5\Delta H_{\text{cyclohexane}}$ ) の圧力依存性には Fig.9 で破線により示されているように二つの凹みが存在する。この二つの凹みは圧力変化に伴うベンゼンとシクロヘキサンの密度の急激な変化により生じたものである。式(9)より、benzene + cyclohexane 系の 573 K での  $H_m^E$  の圧力依存性の二つの極大値はこの二つの凹みにより生じたことがわかる。

以上より、臨界点近傍での  $H_m^E$  の圧力依存性の特異的な挙動も、4.1 で述べた組成依存性の特異的な挙動と同様に、分子間相互作用に起因するものではなく、流体の密度の急激な圧力変化によるものであることがわかる。

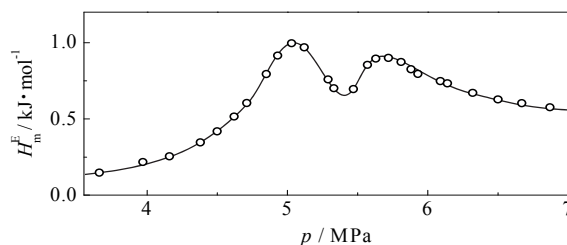


Fig.8 The pressure dependence of  $H_m^E$  at  $T = 573\text{ K}$  and  $x = 0.5$  for benzene + cyclohexane mixture.<sup>2)</sup>

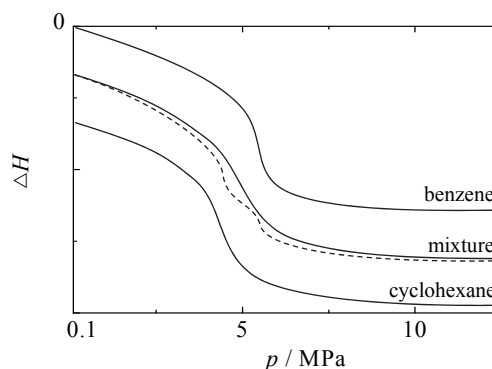


Fig.9 The schematic diagram of the pressure dependences of  $\Delta H$  at 573 K for the pure components and the equimolar mixture. The broken line is the pressure dependence of the arithmetic mean of  $\Delta H$  of the pure components.

Wormald<sup>43)</sup>はいくつかの二成分系に対して臨界点近傍での  $H_m^E$  をまとめ、propanone + *n*-hexane<sup>37-39)</sup>系と carbon dioxide + ethane<sup>26-28)</sup>系等のように臨界温度がほぼ同じで臨界圧力が異なる二成分系の  $H_m^E$  の圧力依存性は二つの極大値を示し、acetone + benzene<sup>44)</sup>系と ethane + ethene<sup>22)</sup>系等のように臨界圧力がほぼ同じで臨界温度が異なる二成分系の  $H_m^E$  の圧力依存性は S 字型であることを示している。このように、臨界点近傍での  $H_m^E$  の圧力依存性の挙動も  $p$ - $T$  図での純成分の臨界点の位置に依存している。

以上で述べたように、臨界点近傍での  $H_m^E$  の挙動は非常に複雑であり、臨界点近傍での  $H_m^E$  の挙動を理解するため

には分子間相互作用の寄与を除いて見るのも一つの方法である。塚本ら<sup>31)</sup>は臨界点近傍での  $H_m^E$  の特異的な挙動を分子間相互作用による寄与を差し引いて議論している。

### 5. 気体状態での $H_m^E$

実在気体では分子間力が働いているため、気体の混合でも小さいながら混合熱が発生する。実在気体は低压高温の状態では理想気体に近い振舞をするため、低压高温での  $H_m^E$  はほぼゼロになる。Fig.10 に示したように、気相での二成分系の  $H_m^E$  は正か負かに関わらず、温度が高くなるにつれてゼロに近づいていく。

Fig.10 より、気相ではベンゼンを含んだ二成分系の  $H_m^E$  がシクロヘキサンを含んだ二成分系の  $H_m^E$  より小さいことがわかる。これは3.1で述べたように benzene + 1-propanol<sup>14)</sup>系の  $H_m^E$  が cyclohexane + 1-propanol<sup>16)</sup>系より大きいのと逆である。ベンゼンは  $\pi$  電子の共鳴により分極率が大きい。そのため、ベンゼンはシクロヘキサンより極性の異種分子と強い誘起相互作用をすると考えられる。異種分子間の相互作用が強いほど  $H_m^E$  は小さくなる。例えば、Fig.10 での

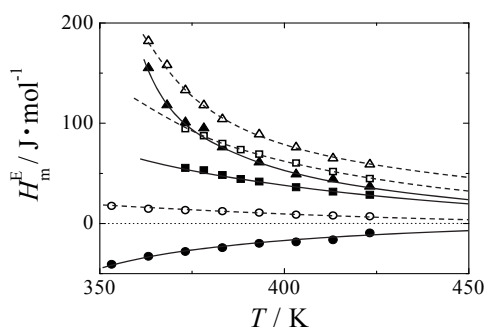


Fig.10 The temperature dependences of  $H_m^E$  at  $x = 0.5$  and  $0.1$  MPa for binary mixtures containing benzene or cyclohexane.  $\Delta$ , cyclohexane + ethanol<sup>45)</sup>;  $\blacktriangle$ , benzene + ethanol<sup>45)</sup>;  $\square$ , cyclohexane + diethyl ketone<sup>46)</sup>;  $\blacksquare$ , benzene + diethyl ketone<sup>46)</sup>;  $\circ$ , cyclohexane + chloroform<sup>47)</sup>;  $\bullet$ , benzene + chloroform<sup>47)</sup>.

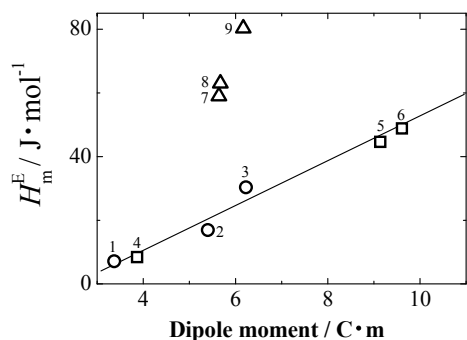


Fig.11 The correlation between the dipole moment of the polar molecules and  $H_m^E$  at  $x = 0.5, 0.1$  MPa and 423 K for polar molecule + cyclohexane mixtures: 1, cyclohexane + chloroform;<sup>47)</sup> 2, cyclohexane + dichloromethane;<sup>48)</sup> 3, cyclohexane + chloromethane;<sup>49)</sup> 4, cyclohexane + diethylether;<sup>50)</sup> 5, cyclohexane + diethyl ketone;<sup>46)</sup> 6, cyclohexane + dimethyl ketone;<sup>51)</sup> 7, cyclohexane + ethanol;<sup>45)</sup> 8, cyclohexane + methanol;<sup>52)</sup> 9, cyclohexane + water.<sup>53)</sup>

benzene + chloroform<sup>51)</sup>系の  $H_m^E$  は負の値を示したが、これは電子親和力が大きい塩素原子と電子が豊富なベンゼンの間に純成分よりも強い相互作用が形成されたためである。

このように、異種分子間の相互作用だけ考慮すると、ベンゼンを含んだ二成分系の  $H_m^E$  はシクロヘキサンを含んだ二成分系の  $H_m^E$  より小さくなるが、液相でこれと逆の振舞いを示したのはベンゼンの  $\pi$ - $\pi$  相互作用の切断による  $H_m^E$  への正の寄与があるためである。別の言い方をすれば、気相でベンゼンを含んだ二成分系の  $H_m^E$  がシクロヘキサンを含んだ二成分系の  $H_m^E$  より小さくなったのは、気相でベンゼン分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用がほぼなくなったためである。

Wormald らにより気相で測定された polar molecule + cyclohexane 系<sup>45-53)</sup>の  $H_m^E$  と極性分子の双極子モーメント<sup>54)</sup>の相関を Fig.11 に示した。水とアルコールが含まれた二成分系を除いて、polar molecule + cyclohexane 系の  $H_m^E$  は双極子モーメントが大きくなるにつれてほぼ直線的に大きくなった。水またはアルコールが含まれた二成分系の  $H_m^E$  はこの傾向より特異的に大きかった。これは水とアルコールには気相でも水素結合が存在することを示唆している。

### 6. おわりに

本稿では液体状態、臨界点近傍、気体状態での二成分系の様々な  $H_m^E$  の挙動とその起源について紹介してきた。 $H_m^E$  の挙動は液体状態では  $\pi$ - $\pi$  相互作用や水素結合などの近距離分子間相互作用の影響が大きく、臨界点近傍では純成分の臨界点の位置の影響が大きくなり、気体状態では極性や分極率などの遠距離分子間相互作用の影響が大きい。高温高压技術の進歩により、様々な状態での  $H_m^E$  の測定が可能になり、 $H_m^E$  の挙動とその起源の解明は進みつつあるが、 $H_m^E$  とそれをもたらす各要素との関係についての量的議論はまだ十分されていない。このような議論をするためには、一つの二成分系において液体状態、臨界点近傍、気体状態のすべての状態に渡る  $H_m^E$  の測定が重要であると思われる。様々な二成分系において液体状態、臨界点近傍、気体状態のすべての状態に渡って  $H_m^E$  を測定し、 $H_m^E$  と各要素の量的な議論を重ねていきたい。

### 謝 辞

本研究の熱量計の設計と製作に多大な貢献をされた東京電機大学の小川英生先生には、研究と装置についての多くのご助言を頂きました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。本研究を行うにあたり、様々な課題についてご議論とご助言をして頂いた共同研究者の塚本浩貴博士に深く感謝いたします。2006年から今日までの間に名城大学農学部生物物理化学研究室に在籍された院生と四年生のおかげで、楽しく研究をすることができ、ここで心よりお礼を申し上げます。

### 文 献

- 1) G. S. Fang, K. Tsukamoto, M. Maebayashi, M. Ohba, and H. Ogawa, *J. Chem. Thermodynamics* **78**, 204-214 (2014).
- 2) G. S. Fang, K. Tsukamoto, M. Maebayashi, M. Ohba, and H. Ogawa, *J. Chem. Thermodynamics* **79**, 159-166 (2014).
- 3) R. H. Busey, H. F. Holmes, and R. E. Mesmer, *J. Chem. Thermodynamics* **16**, 343-372 (1984).
- 4) J. J. Christensen and R. M. Izatt, *Thermochim. Acta* **73**, 117-129 (1984).
- 5) C. Mathonat, V. Hynek, V. Majer, and J. P. E. Grolier, *J. Solution Chemistry* **23**, 1161-1182 (1994).
- 6) C. J. Wormald, L. Badock, and M. J. Lloyd, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 603-613 (1996).
- 7) 日本化学会編, 実験化学講座 6 (6章3節), 小川英生, 丸善 (2005).
- 8) J. B. Ott, C. E. Stouffer, G. V. Cornett, B. F. Woodfield, R.

- C. Wirthlin, and J. J. Christensen, *J. Chem. Thermodynamics* **18**, 1-12 (1986).
- 9) J. J. Christensen, G. V. Cornett, C. E. Stouffer, B. F. Woodfield, C. Guanquan, and J. B. Ott, *J. Chem. Thermodynamics* **18**, 867-875 (1986).
  - 10) J. B. Ott, C. E. Stouffer, G. V. Cornett, B. F. Woodfield, G. Q. Che, and J. J. Christensen, *J. Chem. Thermodynamics* **19**, 337-348 (1987).
  - 11) J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **85**, 3739-3741 (1981).
  - 12) P. R. R. Langridge-Smith, D. V. Brumbaugh, C. A. Haynam, and D. H. Levy, *J. Phys. Chem.* **85**, 3742-3746 (1981).
  - 13) M. Diaz Pena and C. Menduina, *J. Chem. Thermodynamics* **6**, 387-393 (1974).
  - 14) J. P. Chao and M. Dai, *Thermochim. Acta* **123**, 285-291 (1988).
  - 15) R. L. Arenosa, C. Menduina, G. Tardagos, and M. Diaz Pena, *J. Chem. Thermodynamics* **11**, 159-166 (1979).
  - 16) B. Lowen and S. Schulz, *Thermochimica Acta* **265**, 63-71 (1995).
  - 17) J. Y. Coxam, J. P. E. Grolier, and H. Ogawa, *Fluid Phase Equilibria* **226**, 141-148 (2004).
  - 18) G. S. Fang, K. Tsukamoto, M. Maebayashi, M. Ohba, and H. Ogawa, 第 51 回熱測定討論会 (2015).
  - 19) R. L. David, *Handbook of Organic Solvents*, CRC press, pp.22 and 105 (1995).
  - 20) C. P. Hicks and C. L. Young, *Chem Rev.* **75**, 119-175 (1975).
  - 21) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids* (Chap. 7), McGraw-Hill (1987).
  - 22) M. S. Gruszkiewicz, J. T. Sipowska, J. B. Ott, P. R. Brown, and J. D. Moore, *J. Chem. Thermodynamics* **27**, 507-524 (1995).
  - 23) J. B. Ott, P. R. Brown, J. D. Moore, and A. C. Lewellen, *J. Chem. Thermodynamics* **29**, 149-178 (1997).
  - 24) P. R. Brown, J. B. Ott, J. R. Lemon, and J. D. Moore, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 905-921 (1996).
  - 25) C. J. Wormald and J. M. Eyears, *J. Chem. Thermodynamics* **20**, 323-331 (1988).
  - 26) C. J. Wormald and J. M. Eyears, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **84**, 1437-1445 (1988).
  - 27) C. J. Wormald and R. W. Hodgetts, *J. Chem. Thermodynamics* **29**, 75-85 (1997).
  - 28) C. J. Wormald and J. M. Eyears, *J. Chem. Thermodynamics* **33**, 775-786 (2001).
  - 29) C. J. Wormald and R. W. Hodgetts, *Fluid Phase Equilibria* **187-188**, 391-401 (2001).
  - 30) C. J. Wormald and R. W. Hodgetts, *J. Chem. Thermodynamics* **34**, 303-317 (2002).
  - 31) K. Tsukamoto, T. Goto, G.S. Fang, M. Maebayashi, and M. Ohba, *J. Mol. Liq.* **217**, 120-130 (2016).
  - 32) P. W. Atkins, 物理化学(上) (8章3節), 第6版, 千原, 中村, 他 訳, 東京化学同人 (2001).
  - 33) K. Tsukamoto, G. S. Fang, M. Maebayashi, and M. Ohba, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 1551-1554 (2013).
  - 34) J. M. Lenoir, K. E. Hayworth, and H. G. Hipkin, *J. Chem. Eng. Data* **16**, 280-285 (1971).
  - 35) J. M. Lenoir, D. R. Robinson, and H. G. Hipkin, *J. Chem. Eng. Data* **15**, 23-26 (1970).
  - 36) J. M. Lenoir and H. G. Hipkin, *J. Chem. Eng. Data* **17**, 319-323 (1972).
  - 37) C. J. Wormald and T. K. Yerlett, *J. Chem. Thermodynamics* **17**, 1171-1186 (1985).
  - 38) T. K. Yerlett and C. J. Wormald, *J. Chem. Thermodynamics* **18**, 371-379 (1986).
  - 39) C. J. Wormald and T. K. Yerlett, *J. Chem. Thermodynamics* **19**, 215-224 (1987).
  - 40) H. Ren and V. F. Yesavage, *J. Chem. Thermodynamics* **25**, 1031-1040 (1993).
  - 41) H. Ren and V. F. Yesavage, *J. Chem. Thermodynamics* **25**, 1363-1372 (1993).
  - 42) H. Ren and V. F. Yesavage, *J. Chem. Thermodynamics* **27**, 231-243 (1995).
  - 43) C. J. Wormald, *Thermochim. Acta* **300**, 169-181 (1997).
  - 44) M. J. Lloyd and C. J. Wormald, *J. Chem. Thermodynamics* **24**, 67-73 (1992).
  - 45) C. J. Wormald and C. J. Sowden, *J. Chem. Thermodynamics* **29**, 1223-1236 (1997).
  - 46) C. J. Wormald, C. Mathonat, *J. Chem. Thermodynamics* **30**, 959-969 (1998).
  - 47) C. J. Wormald, P. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 1267-1270 (1998).
  - 48) C. J. Wormald and P. W. Johnson, *J. Chem. Thermodynamics* **30**, 1243-1251 (1998).
  - 49) A. P. Parker, F. Rieger, P. W. Johnson, and C. J. Wormald, *J. Chem. Thermodynamics* **30**, 999-1010 (1998).
  - 50) J. Bowles, M. Lacey, C. Mathonat, C. J. Sowden, and C. J. Wormald, *J. Chem. Thermodynamics* **30**, 939-949 (1998).
  - 51) C. J. Wormald and J. C. Mayr, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 207-212 (1998).
  - 52) C. J. Wormald and C. Sowden, *J. Int. J. Thermophysics* **18**, 1465-1481 (1997).
  - 53) C. J. Wormald, N. M. Lancaster, and C. J. Sowden, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **15**, 725-737 (1983).
  - 54) C. J. Wormald, *J. Chem. Thermodynamics* **32**, 1091-1112 (2000).