

チュートリアル

溶液熱化学へのいざない I

木村 隆良

元・近畿大学

(受取日: 2023 年 1 月 5 日, 受理日: 2023 年 6 月 21 日)

Invitation to Thermal Chemistry of Solution

Takayoshi Kimura

Kindai University

(Received Jan. 5, 2023; Accepted June 21, 2023)

Keywords: Invitation to solution properties, Thermodynamic properties, Gibbs energies, Enthalpies, Partial molar properties, Consistency of apparatuses

1. はじめに

気体, 液体, 固体と物質の 3 態を取り扱う中で液体は結晶のような綺麗な規則性を示すのでもなく, 気体のようなランダムな運動としての取り扱いもできないため, 理論的には気体の理論あるいは結晶の理論の拡張として取り扱われてきた歴史がある。特に液体状態での混合物である溶液の取り扱いの分子モデル化は単純ではない。

しかし熱力学的な扱いは分子モデルがなくてもよく, 熱力学式により解析, 応用, 予想, 検証が出来る。分子科学などモデルの不精確な時には精密な熱力学量から, 共鳴エネルギー, オルト-パラ水素等多くの分子の状態が導き出されている。また, Einstein's remark¹⁾には, “A theory is the more impressive the greater the simplicity of its promises, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability. Therefore the deep impression that classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of applicability of its basic concepts, it will never be overthrown.” と記載されており, 熱力学の重要性が述べられている。

身の回りの液体状態は殆ど全て溶液であり, 産業あるいは実験室に於いてはその殆どの反応が溶液状態でおこなわれている。ミセル研究で有名な James William McBain も “Chemistry was once defined as the study of solutions, because most reactions occur in liquid...”²⁾と云っており, 化学反応の多くは均一な分散状態にある溶液状態で行われている。また我々生物もコロイド溶液あるいは自己組織化溶液であるとされ, 身近なものである。初等教育過程では, 質量作用の法則や熱力学第一法則が中学校から, 束一性などは高等学校で熱力学の本来の厳格なものとは関連づけることなしに学習している。

歴史的にみると 1880 年代に Jacobus Henricus van't Hoff が熱力学の理論を溶液に適用したのが始まりと考えられ, カ

ルノーサイクル (1824 年の Nicolas Léonard Sadi Carnot), 熱力学第 1 法則 (1842 年の Julius Robert von Mayer), 熱力学第 2 法則 (1854 年の Rudolf Julius Emmanuel Clausius), 相律 (1874 年 Josiah Willard Gibbs) など熱力学の基礎が固められたのち, 1887 年 van't Hoff, Ostwald, Arrhenius らによって “Zeitschrift für physikalische chemie” が創刊されている。また 1901 年の第一回の NOBEL 化学賞は³⁾ van't Hoff が化学熱力学の法則, 溶液の浸透圧の発見で受賞, 1903 年の第 3 回には Svante August Arrhenius が電解質溶液理論の研究で受賞していることから, 溶液の諸問題が熱力学のもと精力的に研究されていたことがわかる。これらの研究は今日の教科書にみられる基礎学習内容になっている。

液体状態の物質に気体, 液体, 固体状態の分子やイオンなどが混ざったものが溶液であり, 完全に溶解したものを均一溶液, 2 相以上になったものを不均一溶液という。

溶液を分類すると, 非電解質溶液, 電解質溶液, コロイド溶液, 金属溶液, 自己組織化溶液の 5 つに分けることができる。自己組織化溶液 (Organized solution) は S. Friberg⁴⁾ が提唱している。

液体状態は気体状態に比べて凝集力をにう大きな分子間相互作用がなければならない。分子間相互作用には, 静電相互作用, 双極子相互作用, 誘導相互作用, 分散力相互作用, 水素結合, 交換斥力, 電荷移動等^{4,5)}がある。分散力の大きさを 1 とすると, 双極子相互作用 10, 水素結合 100, イオン間相互作用 1000 となり, 全体の相互作用は分子間力とその数の積となる。イオン間相互作用は非常に大きく, 溶液を構成する分子の形や大きさ等の基本的な性質の影響が少なく, 単純な球体モデルで表されることが多い。ただしイオン液体や中心に金属原子を持つ酵素など, どのようなことに着目して溶液を調べるかに依存する。

本チュートリアルでは, 分子の基本的な相互作用が理解できる非電解質溶液の熱力学的なアプローチを対象とする。また, 溶液を構成する分子の官能基の種類, 数, 構造異性や光学異性等の立体構造, 同位体効果などの最も基本的な

性質について溶液の性質を熱力学的にしらべることにについて解説する。

2. 溶液の理論的取り扱い

溶液を調べる理論的アプローチ^{6,7)}は統計熱力学,⁸⁾ 積分方程式,⁹⁾ セル模型,¹⁰⁾ 準結晶格子理論,¹¹⁾ Group 論 {UNIFAC (Universal quasi-chemical functional group activity coefficients),¹²⁾ ASOG (Analytical Solutions of Groups),¹³⁾ ERAS (Extended Real Associated Solution Model)¹⁴⁾ など}があり、熱力学的方法以外には分光法による IR, ラマン分光法, 光散乱法等による濃度揺らぎによる研究¹⁵⁾ や, X 線や中性子回折実験等による動径分布関数による溶液構造の研究,¹⁶⁾ 分子動力学 MD, 分子軌道法 MO による計算科学的アプローチ¹⁷⁾がある。溶液を論理的に考える際には自由体積を持つ気体状態方程式からのアプローチと共に、結晶モデルからの準格子モデルがあり、準格子モデルは構造的イメージを描きやすい。溶液の X 線などによる動径分布関数の解析によると、Frank-Wen¹⁸⁾ や Samoilov¹⁹⁾ のモデル (Fig.1) のように対象とした中心の分子に対して最近接分子は結晶のように比較的きれいに配置されており、ついで第 2 近接分子は相当規則性が乱れ、中心から離れるにつれて急速に規則性がなくなっていることが知られている。ただしクラスター構造などがある場合は別である。

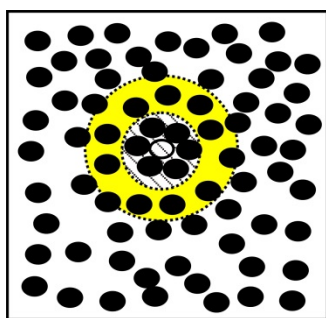


Fig.1 Model of Frank-Wen¹⁸⁾: ○, solutes; ●, solvents; Diagonal hatch, 1st solvation shell; Yellow hatch, 2nd solvation shell; other, Bulk.

2.1 理想溶液

物質質量 n_i の純物質 i ($i = 1, 2, \dots, N$) が混合した溶液の熱力学量を X とし、純物質 i のモル熱力学量を $X_{m,i}^*$ とすると、 N 種類の純物質の混合による熱力学量 X の変化 $\Delta_{\text{mix}}X$ は

$$\Delta_{\text{mix}}X = X - \sum_{i=1}^N n_i X_{m,i}^* \quad (1)$$

とかけらる。なお、 X を溶液中の各成分の物質量の和 ($n_1 + n_2 + \dots + n_N$) で割った値である溶液のモル熱力学量は本チュートリアルでは、 X_m と表記する。

混合による内部エネルギー U , 体積 V , エントロピー S の変化が

$$\Delta_{\text{mix}}U = \Delta_{\text{mix}}U^{\text{id}} = 0 \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{mix}}V = \Delta_{\text{mix}}V^{\text{id}} = 0 \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln x_i \quad (4)$$

となる溶液を理想溶液という。添え字 id は理想溶液を意味し、特に $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$ は理想混合のエントロピーと呼ばれる。また、 R は気体定数、 x_i は溶液中の成分 i のモル分率である。

このとき、エンタルピー H とギブスエネルギー G の変化は、

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}} = 0 \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln x_i \quad (6)$$

となる。

また、理想溶液では、成分 i の活量係数 γ_i は 1 となり、その活量 $a_i (= \gamma_i x_i)$ はモル分率に等しく、

$$a_i = x_i \quad (7)$$

となる。

2.2 準格子モデル

最近接分子の状態に注目し、以下の準格子モデルが溶液を考える際によく用いられる。

- 1) 溶液中の分子はどれも格子点を占める。
- 2) 格子の大きさは変わらない。
- 3) 分子内の振動や回転運動は格子点上の分子の位置などに影響しない。
- 4) 分子間力は最近接分子間のみに働く。

一次元の準格子モデルは Fig.2 の概念図となる。1 段目の黒丸 A 分子 5 個、白丸 B 分子の 5 個が分離している状態を混合すると、その状態数は

$$\frac{10!}{5! \times 5!} = 252 \quad (8)$$

となり、その混合のエントロピーは

$$\Delta_{\text{mix}}S = k \ln 252 \quad (9)$$

となる。ここで k はボルツマン定数、 $\Delta_{\text{mix}}S$ は理想混合のエントロピーである。(Fig.2 1 次元の理想混合モデル) 実在系では 1 mol を扱うので、Stirling の対数公式を用いると (9) 式となる。

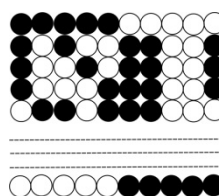


Fig.2 Mixing model of one dimensional lattice.

また分子間の相互作用については隣接分子同士の相互作用のみを考えればよい。混合すると、Fig.3 から分子 1-1 間の相互作用 w_{11} と分子 2-2 間の相互作用 w_{22} を切って分子 1-2 間の相互作用 w_{12} が 2 個出来る。

w_{11} と w_{22} の代数平均 $(w_{11} + w_{22})/2$ より混合後の相互作用エネルギー w_{12} が大きい $w_{12}(\text{A})$ の場合、発熱反応になり、小さい $w_{12}(\text{B})$ の場合、吸熱反応になる。理想溶液では

$$w_{12} = \frac{w_{11} + w_{22}}{2} \quad (10)$$

となり、混合による発熱も吸熱も起こらない。

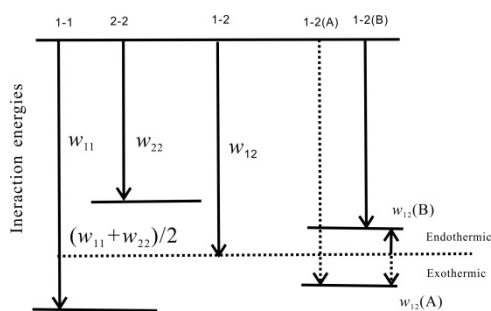


Fig.3 Energy changes on mixing.

2.3 過剰熱力学量

溶液の熱力学量は絶対値のみならず、その詳細を明らかにするため理想溶液からの偏差である過剰熱力学量が議論される。過剰熱力学量 X^E は

$$X^E = X - X^{id} \quad (11)$$

で表される。ここで、 X^{id} は理想溶液が示す熱力学量である。また、混合による過剰熱力学量 X の変化 $\Delta_{mix}X^E$ は

$$\Delta_{mix}X^E = \Delta_{mix}X - \Delta_{mix}X^{id} \quad (12)$$

とかける。

2.4 理想溶液と実在溶液の違いの要因

実在溶液を取り扱うとき、まずは理想希薄溶液での取り扱いがなされる。これは沸点上昇、凝固点降下、ラウールの法則、ヘンリーの法則、浸透圧等広く適用されている活量係数が1に近似できる条件の束一性が成り立つことである。

混合による過剰ギブスエネルギーの変化 $\Delta_{mix}G^E$ は

$$\Delta_{mix}G^E = \Delta_{mix}H^E - T\Delta_{mix}S^E \quad (13)$$

と示され、エンタルピー項 $\Delta_{mix}H^E$ とエントロピー項 $T\Delta_{mix}S^E$ の差である。

しかし $\Delta_{mix}H^E (= \Delta_{mix}H)$ が非常に小さいにもかかわらず、活量係数が1より小さく $\Delta_{mix}G^E$ の負の値が大きい場合が見出された。特に高分子の非常に希薄な溶液、いわゆる束一性が成り立つような理想希薄溶液に於いても異常なギブスエネルギー変化を示し、エンタルピー変化が殆どないことからエントロピーが理想混合のエントロピーとは異なることが推定された。このことについては2.2節の準格子モデルを使ってFowler, Ruchbrooke²⁰⁾は次のように説明した。Fig.4のように9個の格子点に格子点を1個占める分子(白丸)と2個占める分子(黒丸)が混合する場合、混合エントロピーは

$$\Delta_{mix}S = k \ln \frac{(5+2)!}{5!2!} = k \ln 21 \quad (14)$$

となる。2個の格子点を占める分子の隣に入れないこと、2個の格子点を占める分子の格子点を占める配置などの計算をすると

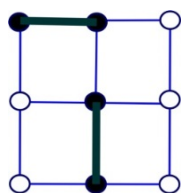


Fig.4 Quasi-lattice model of mixing with monomer + dimer.

$$\Delta_{mix}S = k \ln 22 \quad (15)$$

となり、わずかではあるが混合エントロピーが大きくなる。

Flory-Huggins-Fujishiro^{21,22)}によって高分子用溶液のエントロピー変化は、理解しやすい例として第一成分であるモノマーの溶媒 n_1 [mol]とこのモノマーがDP個連なった(いわゆる重合度DP)第二成分 n_2 [mol]の混合エントロピーは次式であたえられた。

$$\Delta_{mix}S = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (16)$$

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + DPn_2}, \quad \phi_2 = \frac{DPn_2}{n_1 + DPn_2} \quad (17)$$

ここで n_i , ϕ_i はそれぞれ成分 i の物質質量および体積分率を表す。

モデル系としてベンゼンとその2量体であるビフェニル、3量体であると考えられるテルフェニル溶液について熱力学量が精力的に測定された。いずれもベンゼンへの溶解度が小さく、室温で測定された過剰熱力学量は非常に小さい。モデルは完全な2量体あるいは3量体ではなく、テルフェニルには o -, m -, p -の3つの構造異性体があり、混合エンタルピー変化も少なからずあった。²³⁾ さらにモデルのような単純なコンタクトサイトではなく、溶液構造によるコンタクトサイト間の距離等の違いが表れているものであり、分子の大きさの違う系のモデル系としての役割には不十分であった。

2.5 正則溶液^{10,24)}

溶液の性質は混合エンタルピーと混合エントロピーの要素によって左右される。実在溶液では混合の体積変化は余り大きな効果にはならないとされるので $\Delta_{mix}H \cong \Delta_{mix}U$ としてもあまり問題はないとする。

実際溶液を構成する分子の大きさがあまり変わらない溶液は、高分子溶液を除いて混合エントロピーは理想混合のエントロピー $\Delta_{mix}S^{id}$ に近似できることが多い。混合エンタルピー $\Delta_{mix}H$ と混合のエントロピー $\Delta_{mix}S$ は次の4つに分類できる。

1	$\Delta_{mix}H = 0$	$\Delta_{mix}S = \Delta_{mix}S^{id}$
2	$\Delta_{mix}H \neq 0$	$\Delta_{mix}S = \Delta_{mix}S^{id}$
3	$\Delta_{mix}H = 0$	$\Delta_{mix}S \neq \Delta_{mix}S^{id}$
4	$\Delta_{mix}H \neq 0$	$\Delta_{mix}S \neq \Delta_{mix}S^{id}$

1は理想溶液、3は無熱溶液である。しかし混合エントロピー変化が小さく分子の大きさがあまり変わらない時には2として取り扱っても悪くない。これはHildebrand²³⁾によって正則溶液と名付けられたものである。正則溶液では、混合のエントロピーを理想混合のエントロピーとするため、実在溶液を推定するためには混合のエンタルピーを推定すればよい。厳格には混合エンタルピーが小さな吸熱系であるvan der Waals力のみの相互作用で成り立つ溶液に適応でき、2成分系では

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G &= \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S^{id} \\ &= \Delta_{mix}H + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (18)$$

準格子モデルでは、2分子間の分子間力をFig.3とすると

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G &= \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} Zw + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= x_1 x_2 Zw + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (19)$$

となる。ここで

$$w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (20)$$

であり、 Z はコンタクトサイトの数である。

混合により新たに形成する異種分子間相互作用の強さ w_{12} を Lorentz-Berthelot 則を適用して、純粋状態における i 成分分子の同種分子間相互作用の強さ ΔE_i^v の幾何平均²⁵⁾ とすると、 n_1 [mol] と n_2 [mol] の気体から液体になる凝集エネルギー ΔE_{12}^v は

$$\Delta E_{12}^v = n_1 \Delta E_1^v + n_2 \Delta E_2^v \quad (21)$$

となる。ここで ΔE_i^v は成分 i のモル凝集エネルギー（モル蒸発エネルギー）ある。それで $n_1 + n_2$ [mol] の溶液になる場合の凝集エネルギーは成分 1 が $n_1 V_1$ の体積を占めるので成分 1 の分子が成分 1 の分子と接している割合はその体積分率に等しいから成分 1 同士の接触による凝集エネルギーは

$$\frac{\Delta E_1^v}{V_1} n_1 V_1 \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} = \frac{\Delta E_1^v n_1 x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (22)$$

成分 2 についても同様であるので成分 1 と 2 の接触による凝集エネルギーは²⁴⁾

$$\frac{\Delta E_{12}^v}{V_1^{1/2} V_2^{1/2}} \left(n_1 V_1 \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} + n_2 V_2 \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \right) \quad (23)$$

となる。それで成分 1 の n_1 [mol] と成分 2 の n_2 [mol] が溶液となる凝集エネルギー E_{mix} は

$$E_{\text{mix}} = \frac{\Delta E_1^v n_1^2 V_1 + 2 \Delta E_{12}^v n_1 n_2 V_1^{1/2} V_2^{1/2} + \Delta E_2^v n_2^2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad (24)$$

となり、(24) 式から (22) 式を引いて

$$\Delta_{\text{mix}} E = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \frac{\Delta E_1^v}{V_1} + \frac{\Delta E_2^v}{V_2} - \frac{2 \Delta E_{12}^v}{V_1^{1/2} V_2^{1/2}} \right\} \quad (25)$$

となる。 ΔE_{12}^v が ΔE_1^v と ΔE_2^v の幾何平均であると

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} E &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta E_1^v}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^v}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \\ &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \end{aligned} \quad (26)$$

となる。ここで δ_i を Hildebrand は溶解度パラメーターと提唱した。

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H_i^v - RT}{V_i} \right)^{1/2} \quad (27)$$

ここで ΔH_i^v は成分の蒸発エンタルピー、 δ_i は凝集エネルギー密度ともいう。

本来は分散力のみからなる系に適応されるものであるが簡便なので様々な系に適応されている。²⁾ 実際理想混合のエントロピーから大きく外れている系でも適応され推算に使われている。本来の意味を踏まえたうえで適応しなければ不思議な議論となる。厳格な正則溶液は Guggenheim⁷⁾ によって提唱されている。

2.6 グループ論

Hildebrand らの正則溶液論は化学者のイメージする分子構造を必要としない。しかし熱力学量を推算するグループ論（官能基論）としては生成ギブスエネルギーや生成熱などは古くから官能基ごとのパラメーターを加算して全体を求めるグループ論が推算²⁶⁾ に用いられている。加算値が実測値と合わない結果から共鳴エネルギーや歪エネルギーなどが見いだされ、これを補正して実測値に一致させてい

る。

Flory-Huggins は高分子溶液を考える際、モノマーの重合したポリマー溶液の活量係数（過剰ギブスエネルギー）を

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (28)$$

で計算した。ここで ϕ_i は成分 i の体積分率である。このモデルを拡張して最近接近傍の分子間相互作用を主とした理論が、Wilson,²⁷⁾ NRTL (Non Random Two-Liquid)²⁸⁾ モデルなどがあり、多くの展開がなされた。

Wilson 式によると

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) \\ &+ x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \\ &- x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \end{aligned} \quad (30)$$

で 2 成分系の活量係数を算出することができる。 $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$ は Wilson 定数であり、実験値のスムージングから決定している。

NRTL モデルでは溶液を構成する分子種よるパラメーター α (0.2-0.7) や温度依存パラメーターなど系に属するパラメーターを入れて推算精度を上げている。しかし実測値から算出するパラメーターが必要になる。

また溶液を構成する分子構造から相互作用係数を推算する UNQUAC (Universal Quasi Chemical) 式を拡張した UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficient) 式、ASOG があり、Wilson 式や NRTL モデルとは違い、個々の系のパラメーターが無くても推算することが出来る。

UNIFAC¹¹⁾ では活量係数 γ_i を分子の大きさや形に依存する活量係数 γ_i^C と、分子間相互作用を表わす活量係数 γ_i^R の大きく二つに分けて

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (31)$$

とする。分子の大きさや形に依存する活量係数 γ_i^C は

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (32)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (33)$$

で計算される。ここで、 z は定数 ($z=10$) である。 ϕ_i, θ_i はそれぞれ成分 i のセグメント分率（体積分率と同じ）、表面積分率であり、

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (34)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (35)$$

で計算され、 r_i, q_i はそれぞれ

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (36)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (37)$$

$$R_k = V_{Wk}/15.17 \quad (38)$$

$$Q_k = A_{Wk}/2.5 \times 10^9 \quad (39) \quad (2) \text{ Dipole-dipole interaction}$$

で計算される。ここで、 $v_k^{(i)}$ は分子i中のグループkの数、 V_{Wk} 、 A_{Wk} はグループkのvan der Waals体積および表面積である。

分子間相互作用による活量係数 γ_i^R は

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (40)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \phi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \phi_{km}}{\sum_n \theta_n \phi_{nm}} \right] \quad (41)$$

$$\phi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T) \quad (42)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (43)$$

$$X_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_j X_j \sum_n v_n^{(j)}} \quad (44)$$

で計算される。ここで Γ_k , $\Gamma_k^{(i)}$, θ_m , X_m , a_{mn} はそれぞれグループ k の活量係数、純成分 i についてのグループ k の活量係数、グループ m の表面積分率、溶液中のグループ m のモル分率、グループ m と n の間のグループ対パラメータ ($a_{mn} \neq a_{nm}$) である。

Wilson 式や NRTL 式では $\gamma < 1$ となる系は難しいが UNIFAC では $\gamma > 1$ も $\gamma < 1$ でも概ね表現することができる。強い総合作用を持つ系 (会合を含む系) を表す ASOG (Analytical Solutions of Groups)¹³⁾ や ERAS (Extended Real Associated Solution Model)¹⁴⁾ など色々な方法が提案されている。

分子パラメータを必要としない熱力学量の推算法としては Klamt 等²⁹⁾ の密度汎関数法である ADF (Amsterdam Density Functional) を用いて、分子の表面電荷情報と分子統計力学より溶液の熱力学量を算出する COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for Real solvents) や Gross 等³⁰⁾ の摂動論に基づく熱力学的状態式である PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory) がある。しかしいずれも立体異性体の系には適応することが出来ない。

3. 溶液を構成する分子間相互作用⁴⁾

液体状態は以下の 7 つの相互作用で表すことができる。

長距離相互作用

(1) Electrostatic interaction

$$u_{12} = k \frac{q_1 q_2}{\epsilon r} \quad (45)$$

$$u_{12} = - \frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 r^6 k T} \quad (46)$$

(3) Induction effect

$$u_{12} = - \frac{\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2}{r^6} \quad (47)$$

(4) Dispersion force

$$u_{12} = - \frac{3 \alpha_1 \alpha_2}{2 r^6} \frac{h \nu_{0,1} \cdot h \nu_{0,2}}{h \nu_{0,1} + h \nu_{0,2}} \quad (48)$$

(5) Hydrogen bond

短距離相互作用

(6) Exchange-repulsion

(7) Charge-transfer

である。

ここで、 q , ϵ , r , α , μ , h , ν_0 はそれぞれ、電荷、比誘電率、分子間の距離、分極率、双極子能率、プランク定数、基底状態での分子の光による分散式の固有振動数を表す。

溶液を構成する相互作用の大きさを比較すると第 1 節で述べたようになるが全体の分子間相互作用は“分子間力×分子対の数の積分”となるので小さな分子間力であっても分子対数が多くなるとその効果は無視できない。

4. 熱力学量

熱力学量である G, F, H, U や T, S, V, p との関係は Maxwell の関係式で関係づけられているので測定値の健全性テストが可能となる。特に Table 1 に示したようにギブスエネルギーの 1 次から 4 次微分で種々の熱力学量が関係づけられている。このことは他の物理量とは異なり、測定した熱力学量の互いの信頼性を評価することができることを意味する。この評価は Consistency Test といわれ、特に微少な熱力学量変化の高精度での測定では標準系による確度の確認が行われるがそれ以外にも確認することができる特徴をもつ。

5. 部分モル熱力学量

熱力学量はマクロな性質であり、溶液の性質であるすべて分子の構造や運動に関する情報が詰まった積分量である。一方、微分量である熱力学量の部分モル量の算出は、モデル化などの詳細な溶液構造を理解し得るために最も強力な方法となりうる。

Table 1 Thermodynamic quantities from Gibbs energy.

	1 st deriv.	2 nd deriv.	3 rd deriv.	4 th deriv.
G	$H [T]$	$C_p [TT]$	$\partial C_p / \partial T [TTT]$	$\partial^2 C_p / \partial T \partial n_i [TTTn_i]$
	$S [T]$	$\partial S / \partial T [TT]$	$\partial^2 S / \partial T \partial p [TTP]$	$\partial^2 \bar{S}_i / \partial T \partial p [TTn_i p]$
			$\partial^2 S / \partial T \partial n_i [TTn_i]$	$\partial^2 \bar{S}_i / \partial T \partial n_i [TTn_i n_i]$
		$\bar{H}_i [Tn_i]$	$\partial \bar{H}_i / \partial n_i [Tn_i n_i]$	$\partial^2 \bar{H}_i / \partial T \partial n_i [TTn_i n_i]$
		$\bar{S}_i [Tn_i]$	$\partial \bar{S}_i / \partial n_i [Tn_i n_i]$	$\partial^2 \bar{S}_i / \partial n_i^2 [Tn_i n_i n_i]$
	$V [p]$	$\bar{V}_i [pn_i]$	$\partial \bar{V}_i / \partial n_i [pn_i n_i]$	$\partial^2 \bar{V}_i / \partial n_i^2 [pn_i n_i n_i]$
		$K_T [pp]$	$\partial K_T / \partial n_i [ppn_i]$	$\partial^2 K_T / \partial n_i^2 [ppn_i n_i]$
		$\alpha_p [pT]$	$\partial \alpha_p / \partial n_i [pTn_i]$	$\partial^2 \alpha_p / \partial n_i^2 [pTn_i n_i]$
	$\mu [n_i]$	$\partial \mu / \partial n_i [nn_i]$		

[X], Partial differentiation by X. C_p , K_T , α_p , and μ are heat capacity, compressibility, coefficient of thermal expansion, and chemical potential, respectively.

定圧定温の下で、 N 成分系の均一溶液の示量性の熱力学量 X ($= G, F, H, E, S, V, C_p, \dots$) は、 T, p, n_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) を独立変数とした関数である。したがって、 X の全微分 dX は

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^N \bar{X}_i dn_i \quad (49)$$

とかける。ここで

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} \quad (50)$$

を示量量 X の部分モル量という。部分モル量は示強性の熱力学量である。また、添え字 $n_j \neq n_i$ は成分 i 以外の物質量が一定であることを表わす。 X を n_i の関数として測定し、 X を n_i に対してプロットすると、 $\bar{X}_i$ は特定の n_i のときの傾きとして求めることができる。

一方、Euler の式を用いると

$$X = \sum_{i=1}^N n_i \bar{X}_i \quad (51)$$

となり、モル熱力学量 X_m は

$$X_m = \sum_{i=1}^N x_i \bar{X}_i \quad (52)$$

となる。(51)式、(52)式の両辺を微分すると

$$dX = \sum_{i=1}^N n_i d\bar{X}_i + \sum_{i=1}^N \bar{X}_i dn_i \quad (53)$$

$$dX_m = \sum_{i=1}^N x_i d\bar{X}_i + \sum_{i=1}^N \bar{X}_i dx_i \quad (54)$$

となる。

定温定圧では、(49)式は

$$dX = \sum_{i=1}^N \bar{X}_i dn_i \quad (55)$$

となり、(53)式と(55)式より

$$0 = \sum_{i=1}^N n_i d\bar{X}_i \quad (56)$$

となる。また、(56)式より

$$0 = \sum_{i=1}^N x_i d\bar{X}_i \quad (57)$$

となる。この式を Gibbs-Duhem の関係という。

それで(54)式は

$$dX_m = \sum_{i=1}^N \bar{X}_i dx_i \quad (58)$$

となる。

5.1 部分モル熱力学量の決定

部分モル量は与えられた圧力と温度において測定されたモル熱力学量 X_m とモル分率から決定できる。

二成分系では、(52)式、(58)式より

$$X_m = (1 - x_2) \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 \quad (59)$$

$$dX_m = (\bar{X}_2 - \bar{X}_1) dx_2 \quad (60)$$

となり

$$\bar{X}_1 = X_m - x_2 \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_2} \right)_{T, p} \quad (61)$$

$$\bar{X}_2 = X_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_2} \right)_{T, p} \quad (62)$$

となる。**Fig.5** に示したように、 X_m を x_2 に対してプロットし、ある x_2 で $X_m - x_2$ 曲線に接線を引くと、この接線と $x_2 = 0$ と $x_2 = 1$ における縦軸との交点が、この x_2 における $\bar{X}_1$ 、 $\bar{X}_2$ となる。

部分モル量を決定する方法には、作図法、関数法、直接測定法がある。任意性のある可能性のある作図法は学生実験などの簡易的な場合にのみ使われる。

関数フィットによる方法ではモル熱力学過剰関数 X_m は(63)式の Redlich-Kister³¹⁾ (64)の Myers-Scott 型³²⁾ が使われることが多い。

$$X_m = x(1 - x) \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x)^{i-1} \quad (63)$$

$$X_m = \frac{x(1 - x)}{1 - B(1 - 2x)} \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x)^{i-1} \quad (64)$$

Marquard, Newton-Raphson, Newton 法などの最小自乗法で整理できる。この関数を微分して数学的に部分モル熱力学量を決定することができる。但しこの3つの最小自乗法にはそれぞれの特徴がある。

この方法はあくまでも関数フィットであるので元の過剰量関数のフィット度が重要である。成分比が大きく違う領域にはおおきな問題はない。しかし希薄領域や濃厚領域のフィットが関数変換して最小化されるので注意を要する。Larkin 等はその適合性を確かめるため、いわゆる Larkin プロットなるものを提唱³³⁾している。

参考までに Redlich-Kister 型の部分モル量を(65)、(66)に示した。

$$X_1 = x_2^2 \sum A_i [(x_1 - x_2)^i + 2ix_1(x_1 - x_2)^{i-1}] \quad (65)$$

$$X_2 = x_1^2 \sum A_i [(x_1 - x_2)^i + 2ix_2(x_1 - x_2)^{i-1}] \quad (66)$$

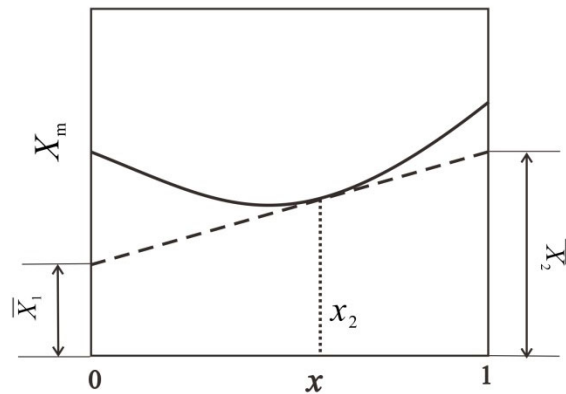


Fig.5 Graphical method of partial molar quantities

5.2 部分モル体積エンタルピーの測定

部分モルエンタルピーは他の部分モル量とちがひ、高感度の熱量計が市販されるようになってから直接高精度で測定できるようになっている。

二成分系の部分モルエンタルピー $\bar{H}_1$, $\bar{H}_2$ は

$$\bar{H}_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2}, \quad \bar{H}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} \quad (67)$$

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 \quad (68)$$

となり、混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H$ は

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H &= H - n_1 H_1^* - n_2 H_2^* \\ &= n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 - n_1 H_1^* - n_2 H_2^* \\ &= n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \end{aligned} \quad (69)$$

$$\Delta H_1 = \bar{H}_1 - H_1^*, \quad \Delta H_2 = \bar{H}_2 - H_2^* \quad (70)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \Delta H_1, \quad \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = \Delta H_2 \quad (71)$$

とかける。ここで、 ΔH_1 , ΔH_2 は形式上部分モルエンタルピーであるが、微分混合エンタルピーとも呼ばれ、濃度が変わらないほどの大量の溶液に各成分 1 モルを加えた際生じるエンタルピー変化である。 $\Delta_{\text{mix}}H$ は積分混合エンタルピーとも呼ばれる。

5.3 例：水-エタノール 2 成分系の部分モル体積

部分モル量の例として、水とエタノールの二成分系の部分モル体積 $\bar{v}_1$ (水) および $\bar{v}_2$ (エタノール) をエタノールのモル分率 x_2 に対してプロットした図を Fig.6 に示す。この図から、それぞれの分子が溶液中でどのように体積が変化しているのかについて理解できる。また $\bar{v}_1$ および $\bar{v}_2$ は Gibbs-Duhem の関係にある。

Fig.6 の $\bar{v}_1$ および $\bar{v}_2$ の特異な濃度変化は分子間に特異な相互作用が働くためであると考えられる。特定の濃度のある分子に注目したときにその分子を囲むミクロな環境によって分子が占める体積がどのように変化することを意味する。Fig.6 ではエタノールのモル分率 $x_2=0.1$ の溶液に純粋

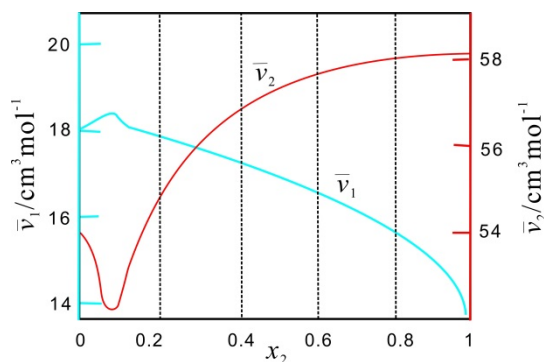


Fig.6 Partial molar volumes of water(1)+ethanol at 298.15 K.

な水 1 mol 加えれば 18.0 cm³ の体積増加とならずに 1 mol あたり 18.3 cm³ と約 2 % の体積増加となり、純粋の水の分子の詰まり方よりも隙間の多い構造となる。一方エタノールは 58.4 cm³ ではなくは 52.6 cm³ となる。エタノールは純粋より約 10 % 密に詰まることがわかる。この濃度の水とエタノールの分子体積の変化から分子構造などと合わせてどのようなことが起こっているのかについて考察できる。さらに水+エタノール間の相互作用が水とエタノールの組成

変化により、それぞれの成分物質の分子間に相互作用にどのような変化を与えるのかについて理解できる。

6. まとめ

生体や産業界など溶液中で行われている反応が多く、その性質を明らかにするため古くから熱力学量が活用され、低学年の教科書にも基礎として記載されている。現在高精度の測定と MD や MO などの理論的取り扱いと合わせることで詳細な性質が明らかになってきた。

混合物である溶液の性質を熱力学量の特性を活用して明らかにするための簡単な歴史的な流れについて示した。

次回から実際の溶液の熱力学量 (G, H, S, V など) の測定法や測定した結果の精度・確度の信頼性を評価する方法、理想溶液とされていた溶液を構成する分子の僅かな違いなどを取り扱う予定である。

文 献

- 1) J. M. Klein, *Science New Series* **157**, 509-516 (1967).
- 2) K. Shinoda, *Principles of solution and solubility*. Translated in collaboration with Paul Beche, Marcel Dekker, INC., New York and Basel (1978).
- 3) <https://www.nobelprize.org/>
- 4) S. Friberg and B. Lindman Ed. *Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc. (1992).
- 5) J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Force*, Academic Press (1997); T. Kihara, *Intermolecular forces*, John Wiley & Sons (1976).
- 6) H. Margenau and N. R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces: International Series of Monographs in Natural Philosophy*, Oxford Press. (1969); B. Chu, *Molecular forces: Based on the Baker Lectures of Peter, J. W. Debye*, John Wiley & Sons, Inc New York (1967).
- 7) E. A. Guggenheim, *Mixtures: The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloy*, Clarendon: Oxford, U. K. (1952).
- 8) J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, *Liquids and Liquid mixture*, Third Edition, Butterworths Scientific Publication, London, (1982); I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, Amsterdam (1957); J. J. Lagowski Ed, *The chemistry of nonaqueous solvents*, Academic Press (1976); Y. Marcus, *Solvent Mixtures, properties and selective solvation*, Marcel Dekker Inc. New York (2002).
- 9) J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1-13 (1958); 戸田盛和, 液体論, 共立出版 (1947); 原島鮮, 「液体論」岩波全書 186 (1954); 石原明, 「岩波講座現代物理学 IID 溶液論」岩波書店 (1955); 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹, 「液体の構造と性質」岩波書店 (1976).
- 10) J. P. Hansen and I. R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids 2nd ED.*, Academic Press, London (1990).
- 11) P. Kruus, *Liquids and Solutions*, Marcel Dekker, Inc. New York (1997).
- 12) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling *The properties of gases & liquids*, McGraw-Hill: New York (1987); A. Fredenslund, J. Gmehling, and P. Rasmussen, *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: a group contribution method*, Elsevier Scientific Pub., New York (1977); H. K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2352-2355 (1991); J. Weidlich and J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 1372-1381 (1987); J.

- Gmehling, J. D. Li, and M. Schiller, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 178-193 (1993); B. L. Larsen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 2274-2286 (1987); A. Fredenslund, J. Gmehling, and P. Rasmussen, *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC : a group contribution method*, Elsevier Scientific, New York (1979).
- 13) E. L. Derr and C. H. Deal, *Proc. Int. Symp. Distill.* **3**, 40-51 (1969); K. Kojima and K. Tochigi, *Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method*, Kodansha, TOKYO, (1979); K. Tochigi, D. Tiegs, J. Gmehling, and K. Kojima, *J. Chem. Eng. Japan* **23**, 453-463 (1990); K. Kojima and K. Tochigi, *Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method*, Kodansha, TOKYO (1979); A. Correa, J. Tojo, J. M. Correa, and A. Blanco, *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**, 609-611 (1989).
 - 14) A. Heintz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 172-181 (1985); H. Funke, M. Werzel, and A. Heintz, *Pure. Appl. Chem.* **51**, 1429-1439 (1989); A. Heintz, P. K. Naicker, S. P. Verevkin, and R. Pfestorf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 953 -959 (1998).
 - 15) P. E. Smith, E. Matteoli, and J. P. O'Connell: *Fluctuation Theory of Solutions: Applications in Chemistry, Chemical Engineering, and Biophysics*, CRC Press, Boca Raton (2013).
 - 16) G. W. Stewart, *Phys. Rev.* **37**, 9 (1931); A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy, *Discuss. Faraday, Soc.* **43**, 97 (1967); H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **93**, 1157 (1993).
 - 17) F. Hirata Ed. *Molecular Theory of solvation*, Kluwer Academic publishers (2003); 岡崎進, 吉井範行, 「コンピュータ・シミュレーションの基礎 (第2版) : 分子のミクロな性質を解明するために」 化学同人 (2011).
 - 18) H. S. Frank and W. Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.* **44**, 133-140 (1957).
 - 19) O. Y. Samoilov, *Discuss. Faraday Soc.* **44**, 141-146 (1957).
 - 20) R. H. Fowler and G. S. Rushbrooke, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1272-1294 (1937).
 - 21) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10**, 51-60 (1942); M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **46**, 151-158 (1942).
 - 22) 藤代亮一, 日本化学会誌 **65**, 396-400 (1944).
 - 23) T. Kimua and S. Takakgi, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 495-500 (1978); T. Kimua and S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 47-55 (1979).
 - 24) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, 3rd ed, *The solubility of nonelectrolytes*, Dover Publications, Inc, New York (1964); J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, and R. L. Scott, *Regular and related solution*, Van Nostrand Reinhold Inc., U.S. (1971).
 - 25) G. Scatchard, *Chem. Rev.* **8**, 321-333 (1931).
 - 26) 藤代亮一, 高木定夫, 「熱力学的な考え方 有機化学における物理的方法 9」 共立出版 (1970).
 - 27) M. Hirata, S. Ohe, and K. Nagahamam, *Computer aided data book of vapor-liquid equilibria*, Kodansha Ltd (1975).
 - 28) J. Gmehling, U. Onken, and W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, 1A, Dechema (1977).
 - 29) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **99**, 2224-2235 (1995); A. Klamt, *COSMO-RS from quantum chemistry to fluid phase thermodynamics and drug design*, Elsevier (2007).
 - 30) J. Gross and G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 1244-1260 (2001).
 - 31) O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 341-345 (1948); O. Redlich and J. S. Kwong, *Chem. Rev.* **44**, 233-244 (1949).
 - 32) D. B. Myers and R. L. Scott, *Ind. Eng. Chem.* **55**, 43-46 (1963).
 - 33) J. A. Larkin, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 137-148 (1975).