



Title	会合性溶液の混合熱
Author(s)	田村, 和弘
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1575
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

会合性溶液の混合熱

1987

田村和弘

会合性溶液の混合熱

田村 和弘

目次

緒 論	1
第1章 混合熱の測定	12
1-1 緒言	
1-2 実験装置	
1-2-1 混合装置	
1-2-2 操作方法	
1-3 測定法	
1-4 試料	
1-5 測定装置の検定	
1-6 測定結果	
1-6-1 2成分系溶液の混合熱	
1-6-2 3成分系溶液の混合熱	
1-7 結言	
1-8 使用記号と参考文献	
第2章 アセトニトリルを含む溶液の混合熱	56
2-1 緒言	
2-2 会合溶液モデルに基づいた混合熱表現式	
2-2-1 2成分系溶液の混合熱表現式	
2-2-2 3成分系溶液の混合熱表現式	
2-3 計算結果と考察	
2-4 結言	
2-5 使用記号と参考文献	

第3章 アルコールを含む溶液の混合熱	78
3-1 緒言	
3-2 会合溶液モデルに基づいた混合熱表現式	
3-2-1 2成分系溶液の混合熱表現式	
3-2-2 3成分系溶液の混合熱表現式	
3-3 計算結果と考察	
3-4 結言	
3-5 使用記号と参考文献	
Appendix I 過剰Gibbs 自由エネルギーの表現式	
Appendix II 赤外線吸収スペクトルデータによるアルコールの 自由水酸基の割合に対する表現式	
第4章 アルコールとアセトニトリルを含む溶液の混合熱	111
4-1 緒言	
4-2 会合溶液モデルに基づいた混合熱表現式	
4-2-1 2成分系溶液の混合熱表現式	
4-2-2 3成分系溶液の混合熱表現式	
4-3 計算結果と考察	
4-4 結言	
4-5 使用記号と参考文献	
Appendix 過剰Gibbs 自由エネルギーの表現式	
第5章 アルコールとアセトニトリルを含む溶液の相平衡	135
5-1 緒言	
5-2 会合溶液モデルに基づいた活量係数表示式	
5-2-1 2成分系溶液の活量係数表示式	
5-2-2 3成分系溶液の活量係数表示式	
5-3 計算結果と考察	
5-4 結言	
5-5 使用記号と参考文献	

結論 153

謝辭

結 論

1. 本研究の目的と意義

本研究で取り上げたアルコールおよびアセトニトリルは、分子間会合を起こしていることが分光学的^{12,40)}、熱力学的手法^{41,46)}に代表されるいくつかの方法により確かめられており、これらの成分を含む溶液の性質は、理想溶液のそれとは著しく異なっている。そのため、溶液の性質を利用して行っている混合物の分離、精製においては、混合溶液の平衡関係やエンタルピー変化などの熱力学的特性値を正確に知る必要があるものと考えられる。現段階では、これらのデータを入手する場合、直接測定するか、あるいは、熱力学的手法に基づいて理論的に計算するかのどちらかの手段が一般的に用いられている。

本研究では、混合溶液の熱力学的特性値の1つである混合熱を中心に据え、アルコールおよびアセトニトリルを含む溶液の混合熱を、実験面、理論面から扱った。さらに、平衡物性値である気液平衡データ、液液平衡データに対しても、既存のデータを用いて解析を試みた。

混合熱は、溶液を混合した際に生ずるエンタルピー変化であり、直接的に装置の設計や運転に必要なデータになるばかりでなく、気液平衡データの熱力学的検討や溶液論の検討にも用いられている。本研究では、アセトニトリルやアルコールを含む溶液を中心に、2成分系溶液の混合熱、さらには、報告例のない3成分系溶液の混合熱を測定し、精度の良い混合熱データを提出することを目的にした。

また、溶液論的立場から混合熱は、気液平衡データから得られる過剰 Gibbs 自由エネルギーと並んで混合溶液の性質を決定づける過剰熱力学関数であり、成分分子間の相互作用に密接に関連しているため分子間の相互作用について知ることができる。したがって、本研究では、アセトニトリル、アルコールを含む溶液の混合熱や過剰 Gibbs 自由エネルギーのデータを利用し、さらに、分光学的データ^{12,40)}や核磁気共鳴スペクトルデータ^{2,13)}が利用できる場合には、これらから得られる分子間会合についての情報を生かし、アセトニトリル、アルコールを含む溶液の熱力学的特性値を表現することをもう一つの目的とした。本研究ではアセトニトリル、アルコールを含む溶液の熱力学的特性値をできるだけ精度良く表わすためにこれらを含む溶液の特徴を考慮して、アセトニトリルに対しては Lorimer と Jones¹⁴⁾ の、アルコールの自己会合に対しては Stokes⁴²⁾ の会合様式を基にし、会合後の分子間の相互作用に NRTL 式³⁸⁾を用いた会合溶液モデルを提出した。そして、アセトニトリルを含む溶液、アルコールを含む溶液、アルコールとアセ

トニトリルを含む溶液の3つの場合に分けて会合溶液モデルを展開，拡張した，そして，混合熱に対して会合溶液モデルの適用性を調べた，さらに，混合熱に適用した会合溶液モデルをアルコール，アセトニトリルを含む溶液の気液平衡，液液平衡データに適用して，その有用性を調べた。

2. 既往の研究に関する検討

混合熱の測定

混合熱を測定するための装置は，従来から，測定者によって，また測定の対象や条件に適した方法で設計されており，その種類も数多くある。

測定装置の紹介は，日本化学会編³¹⁾”新実験化学講座2 基礎技術1 熱・圧力”，McGlashan ら¹⁵⁾により編集された英国化学会編”Classical Thermodynamics Vol .2”でされている。これらにより混合熱の測定に用いられてきた装置を分類すると，1.断熱型カロリメータ，2.等温型カロリメータ，3.フロー型カロリメータに大別される。

Van Nessら¹⁷⁾により考案された等温型カロリメータの原理は，数多くの研究者により利用されてきた。本研究で用いたカロリメータもこの等温型カロリメータに属し，Tanakaら⁴⁴⁾のものと同じであり，NagataとKazuma²⁶⁾により制作されたものである。このカロリメータの特徴は，逐次希釈することにより連続的に混合熱データを精度良く得ることができることである。

非電解質溶液の混合熱データの測定は，古くから行われており測定データも次第に蓄積されてきている。そして，非電解質溶液の混合熱に対する広範なデータを収録したデータブックが出版されている^{3,4,7,10,45)}。Christensenら⁴⁾のデータブックには，実測データとともに級数多項式によりスムーズ化した結果の図も示されている。また，International Data Series¹⁰⁾の中には，最新の混合熱データが集められていて便利である。当研究室においても，今までにアルコールを含む溶液の混合熱が測定されて来ている。アルコール-炭化水素溶液^{21,25,26,27)}，アルコール-エステル溶液^{28,29,30)}，アルコール-クロロホルム溶液^{23,24,25)}の2成分，3成分系混合熱が測定され，報告されている。

会合溶液モデルを用いた混合熱の解析

種々の会合溶液論を扱った成書には，PrigogineとDefay³⁶⁾や藤代と黒岩⁵⁾そして，Prausnitz³⁵⁾のものがある。最新なものでは，Acree¹⁾の著書に詳しく記

述されている。また、片山^{8,9)}により会合溶液論の解説がまとめられている。これらによると会合性溶液に対して会合溶液論を適用する時、会合後の溶液がどのような状態で溶液を形成しているのかの基準の選び方の違いにより、理想会合溶液か、無熱会合溶液かに分けられる。そして、これらの会合溶液論を実際の混合溶液に適用する場合、会合溶液論から得られる化学的寄与に会合後の分子間の物理的相互作用をも加えて表現する会合溶液モデルがこれまでに発表されて来ている。

無熱会合溶液理論を基にした会合溶液モデル（体積分率あるいはセグメント分率を使って平衡定数を定義した）をアルコール溶液の混合熱に適用したものは数多くあり、また、かなり詳しく研究されている。主なものとして、RenonとPrausnitz³⁹⁾、Nagata^{19,20)}、NittaとKatayama^{32,33)}の研究がある。さらにNagataとKawamura²²⁾によりUNIQUAC 会合溶液モデルが提出され、3成分系のアルコール溶液に拡張されている。そして、UNIQUAC会合溶液モデルの有用性がすでに示されている²⁷⁾。ところが一方、本研究で扱う理想会合溶液理論を基にした会合溶液モデル（モル分率を使って平衡定数を定義した）による解析は、無熱会合溶液理論を基にした場合に比べてその研究報告が少なく、その適用が2成分系溶液の範囲に止っていてまだ十分でないのが現状である。さらに、会合溶液モデルによる解析の対象が、アセトニトリルあるいはアルコールだけを含む溶液の場合だけで、アルコールとアセトニトリルを含む2成分系の、さらには、アセトニトリルあるいはアルコールにクロロホルム、アセトン、エステルを含む3成分溶液の混合熱さらには気液平衡、液液平衡には、まだ、適用されていない。したがって、このような理由から、ここでは理想会合溶液理論を基にした会合溶液モデルに注目した。本研究で取り扱うアセトニトリル、アルコール、クロロホルム等を含む溶液に対して、今までにこの会合溶液モデルが適用されている研究の概説と問題点を以下に示す。

アセトニトリルを含む2成分系溶液に対して、LorimerとJones¹⁴⁾は、アセトニトリルの環状ダイマーと鎖状ポリマーの2種類の自己会合、さらに、アセトニトリルと極性成分間に異種分子間会合を考慮した。そして、物理的寄与の項にScatchard-Hildebrandタイプの式を用いた会合溶液モデルを提出し解析を行った。しかしながら、LorimerとJonesによる解析はアセトニトリル-四塩化炭素系の混合熱をよく表わすことができなかった。さらに、3成分系溶液の混合熱に対する研究は行われていなかった。

アルコールを含む溶液に対して、RedlichとKister³⁷⁾は、アルコールの連続鎖

状会合に対して1つの自己会合定数を仮定した会合溶液モデルをアルコール-飽和炭化水素系溶液に適用した。しかし、RedlichとKisterの会合溶液モデルは、化学的寄与がアルコールの組成に対して対称になるため、物理的寄与を2定数Van Laar式に置き換えても実際の系に適用するには難しいことがRenonとPrausnitz³⁹⁾により指摘されている。したがって、会合成分の会合様式に対する選定が重要なことになると考えられる。Van Nessら⁶⁾やWolffら¹¹⁾は、アルコールに対して、自己会合の平衡定数をダイマーとそれ以上の鎖状ポリマーに区別した会合溶液モデルを提出しているが、適用した系が限られていて、また、物理的寄与が考慮されていないので、他の種々の系に拡張することは不可能であると考えられる。Stokes⁴²⁾は、エタノール-シクロヘキサン系溶液のエタノールの希薄部分における分光学的特性、熱力学的特性、誘電率特性を説明するために、エタノールの自己会合に関して、ダイマー、トリマー、テトラマー以上の鎖状ポリマー、さらにペンタマー以上の環状ポリマーを仮定して、さらに物理的寄与にScatchard-Hildebrand式を使った会合溶液モデルを提出した。また、StokesとFrench⁴³⁾はエタノール-p-キシレン系に対してStokes⁴²⁾のモデルに異種分子間会合を付け加えることによりStokesのモデルを拡張した。しかしながら、Stokesら^{42,43)}の解析は、エタノールの希薄部分に限られており、全組成範囲を表現していない。また、3成分系の研究は行っていないことが問題として残っている。

また、クロロホルム-アセトン、クロロホルム-エステルを含む2成分系溶液に対しては、McGlashanとRastogi¹⁶⁾の方法により解析^{18,34)}されているが、これらを含む3成分系にはまだ展開されていない。

これらの問題点の理由として考えられることは、LorimerとJones、Stokesらの解析では共通してモデル式中の物理的寄与に一定数式であるScatchard-Hildebrandタイプの式が使われているため、比較的簡単な分子間相互作用については適用可能であるけれども、会合後における複雑で特定困難な分子間相互作用については、これを表現する能力に欠けると考えられる。例えば、本研究で取り扱った極性の強い成分を含む3成分系溶液の熱力学特性値をその構成2成分系から表わそうとする場合や混合溶液が2相に分離するような溶液の溶解度データを正確に表現するためには、Scatchard-Hildebrandタイプの式よりも関数として柔軟性をもつ式が必要となってくると考えられる。

3. 研究の構成と主な内容

会合性成分であるアルコール(メタノール、エタノール、プロパノール)、お

よびアセトニトリルを含む溶液を中心に，2成分系混合熱13系さらにこれらを構成成分とする3成分系混合熱12系を等温連続希釈型カロリメータで測定し，溶液モデルの検討に重要な役割を果たす混合熱データを得た．そして，溶液中の成分分子間の会合に起因する化学的寄与と会合後の分子間の物理的相互作用に起因する物理的寄与の2つの寄与の和として表現される会合溶液モデルを2・3成分系混合熱に適用した．

本研究ではアセトニトリル，アルコールを含む溶液の熱力学的特性値について，これらを含む溶液の特徴を考慮し，アセトニトリルに対しては LorimerとJones¹⁴⁾の，アルコールの自己会合に対してはStokes⁴²⁾の会合様式を使った．さらに，2成分系パラメータのみを用いて，3成分系の混合熱，さらには，相平衡データを定量的に精度良く表わす目的から，会合後における分子間の物理的相互作用を表わす項には，3成分系データに対してその構成2成分系で表現できるとされている局所組成式のNRTL式³⁸⁾を用いた．その適用性について，1．アセトニトリルを含む場合，2．アルコールを含む場合，3．アセトニトリルとアルコールを含む場合に分けて，明らかにし，会合溶液モデルの展開を試みた．そして，混合熱に対して会合溶液モデルの適用性を明らかにした．さらに，混合熱に対して適用性が明らかになった会合溶液モデルをアルコール，アセトニトリルを含む溶液の気液平衡，液液平衡データに適用して，その有用性を示した．

第1章では，混合熱の測定装置の概略と操作方法を示した．測定装置には等温連続希釈型カロリメータを使用し，25°Cないし35°Cで測定した．測定装置の測定誤差については，基準となる系の文献値と比較することにより調べられ，十分精度の良いことが確かめられた．その後，第2章以降における会合溶液モデルの検討に必要なアルコールおよびアセトニトリルを含む2，3成分系溶液の混合熱を測定し，データを示した．また，測定した混合熱データを級数多項式でスムーズ化し，3成分系溶液の混合熱に対しては，等エンタルピー線図を描いた．

第2章では，アセトニトリルを含む溶液に対する会合溶液モデルを提出した．アセトニトリルの自己会合は，LorimerとJones¹⁴⁾に従い，アセトニトリル分子中のCN基により環状ダイマーと鎖状ポリマーを形成するものとした．さらに，核磁気共鳴スペクトルデータの解析^{2,13)}からアセトニトリルと極性成分間には，1:1の異種分子間会合を考えた．平衡定数は分子種のモル分率で定義され，化学的寄与は，理想会合溶液理論を基に導出された．物理的寄与にはNRTL式を用いて，相分離混合物をも含む，できるだけ広範囲な種類の溶液に，また，3成分系溶液にも定量的に表現が可能な式とした．そして，本章で導出した会合溶液モデルか

ら得られる計算値と、混合熱の測定データおよび既往のデータとを比較することにより提出した会合溶液モデルの適用性を明らかにした。

第3章では、アルコールを含む溶液に対する会合溶液モデルを提出した。アルコールの自己会合については、Stokes⁴²⁾がエタノールを含む2成分系で、エタノールの希釈部分における熱力学的物性値の偏曲性、および分光学的特性、さらには誘電率特性を表現するために用いた会合溶液モデルを使った。このモデルには、アルコールに関して、4つの会合様式が仮定されている。すなわち、鎖状のダイマー、トリマー、テトラマー以上のポリマーを区別し、さらには、ペンタマー以上の鎖状ポリマーは環状ポリマーと平衡にあるものとした。また、アルコールと極性成分間には、多くの研究^{20,22,33,43)}により示されている $i:1$ の異種分子間会合の様式を仮定した。平衡定数は分子種のモル分率で定義され、第2章で示したアセトニトリルの場合と同様にして、会合溶液モデルを得ることができる。エタノールと1-プロパノールの自己会合定数については、分光特性値も表現できるように、4個の会合定数の値を決定した。そして、本章で導出した会合溶液モデルから得られる計算値と既存の混合熱データをも含めた測定値とを比較することにより、会合溶液モデルの適用性を明らかにした。

第4章では、第2章と第3章で提出された会合溶液モデルを、アルコールとアセトニトリルを含む場合に拡張することを試みた。アルコールとアセトニトリルの異種分子間会合に対して、 $i:1$ および $i:j$ の異種分子間会合の仮定について検討した。そして、アルコールを含む溶液の場合とアセトニトリルを含む場合のそれぞれに対して導かれた会合溶液モデルに、さらに、アルコールとアセトニトリル間の $i:1$ および $i:j$ の異種分子間会合を加え、会合溶液モデルを一つに連結した。本研究で測定した混合熱データと会合溶液モデルによる計算値とを比較することにより、本章で提出した会合溶液モデルの妥当性を検討した。

第5章では、前章までにおいて混合熱への適用性が明らかにされた会合溶液モデルを、アルコールおよびアセトニトリルを含む溶液の相平衡（気液および液液平衡）データに適用した。そして、3成分系データは、3成分を構成する各2成分系データから得られた2成分パラメータのみから再現できることを示した。

本論文に関連して報告された研究論文は下記の文献である。

1. 混合熱の測定
文献リスト番号 5, 6, 8, 11, 12, 13
2. アセトニトリルを含む溶液の混合熱
文献リスト番号 1, 2, 3, 5
3. アルコールを含む溶液の混合熱
文献リスト番号 4, 6, 7, 8, 10, 11
4. アルコールとアセトニトリルを含む溶液の混合熱
文献リスト番号 9, 12, 13
5. アルコールとアセトニトリルを含む溶液の相平衡
文献リスト番号 9

4. 論文リスト

1. Thermodynamics of Complex Formation in Ternary Liquid Mixtures Containing Acetonitrile. I.Nagata and K.Tamura, Thermochim. Acta 44, 157 (1981).
2. Excess Enthalpies and Complex Formation of Acetonitrile with Acetone, Chloroform and Benzene. I.Nagata, K.Tamura and S.Tokuriki, Thermochim. Acta 47, 315 (1981).
3. Excess Enthalpies for the Systems Acetonitrile-Benzene-Tetrachloromethane and Acetonitrile-Dichloromethane-Tetrachloromethane at 298.15 K. I.Nagata, K.Tamura and S.Tokuriki, Fluid Phase Equilibria 8, 75 (1982).
4. Thermodynamics of Solutions of Methanol and Solvating Components. I.Nagata and K.Tamura, Thermochim. Acta 57, 331 (1982).
5. Excess Enthalpies of Acetonitrile + Trichloromethane, + Ethyl Acetate, and + Methyl Acetate, and of (Acetonitrile + Trichloromethane) + Ethyl Acetate and + Methyl Acetate at 308.15 K. I.Nagata and K.Tamura, J. Chem. Thermodyn. 15, 21 (1983).
6. Excess Enthalpies of Binary and Ternary Mixtures of Methanol with Acetone, Chloroform, Benzene and Tetrachloromethane. I.Nagata and K.Tamura, Fluid Phase Equilibria 15, 67 (1983).

7. Thermodynamics of Solutions of Ethanol in Nonassociating Components. I.Nagata and K.Tamura, Thermochim. Acta 77, 281 (1984).
8. Excess Molar Enthalpies of (Ethanol + Tetrachloromethane) and (Ethyl Ethanoate + Cyclohexane), and of (Ethanol + Benzene + Tetrachloromethane) and (Ethanol + Ethyl Ethanoate + Cyclohexane) at 298.15 K. I.Nagata and K.Tamura, J. Chem. Thermodyn. 16, 975 (1984).
9. Thermodynamics of Solutions of Acetonitrile with Methanol and Ethanol. I.Nagata and K.Tamura, Thermochim. Acta 86, 85 (1985).
10. Thermodynamics of Solutions of Propanols in Nonassociating Components. I.Nagata and K.Tamura, Thermochim. Acta 87, 129 (1985).
11. Excess Molar Enthalpies of (Propan-1-ol + Ethyl Ethanoate + Cyclohexane) and (Propan-2-ol + Ethyl Ethanoate + Cyclohexane) at 298.15 K. I.Nagata and K.Tamura, J. Chem. Thermodyn. 17, 747 (1985).
12. Excess Enthalpies of Binary and Ternary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol and Benzene. I.Nagata and K.Tamura, Fluid Phase Equilibria 24, 289 (1985).
13. Excess Molar Enthalpies of Chlorobenzene + Methanol, + Acetonitrile, and of (Acetonitrile + Chlorobenzene) + Methanol, and + Ethanol at 298.15 K. I.Nagata and K.Tamura, J. Chem. Thermodyn. 18,39 (1986).

5. 参考文献

- 1) Acree, W.E. Jr. : "Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions", Academic Press, London, 1984.
- 2) Berkeley, P.J. Jr. and M.W. Hanna : J. Phys. Chem., **67**, 846 (1963).
- 3) Christensen, J.J., Christensen, J.J., R.W. Hanks and R.M. Izatt : "Handbook of Heats of Mixing", Wiley-Interscience, NY, 1982.
- 4) Christensen, C., J. Gmehling, P. Rasmussen and U. Weidlich : "Heats of Mixing Data Collection, Vol. III, Part 1,2", DECHEMA, Frankfurt am Main, 1984.
- 5) Fujishiro, R. and T. Kuroiwa : "Youeki no Seishitsu I", Tokyo Kagaku Dojin, 1966.
- 6) Haskell, R.W., H.B. Hollinger and H.C. Van Ness : J. Phys. Chem., **72**, 4534 (1968).
- 7) Kagaku Kougaku Kyoukai hen : "Bussei Jyousuu 1 Shu~2 Shu", Maruzen, 1963~64.
- 8) Katayama, T. : Kagaku Kōgaku, **37**, 989 (1973).
- 9) Katayama, T. : Kagaku Kōgaku, **40**, 154 (1976).
- 10) Kehiaian, H.V., chief-in-editor : "International Data Series, A", Thermodynamic Research Center, Texas A&M Univ., College Station, Texas, 1973~.
- 11) Landeck, H., H. Wolff and R. Gotz : J. Phys. Chem., **81**, 718 (1977).
- 12) Lien, T.R. : Ph.D. Thesis, University of Tront, Tront, Ontario, 1972.
- 13) Lin, W.-C. and S.-J. Tsay : J. Phys. Chem., **74**, 1037 (1970).
- 14) Lorimer, J.W. and D.E. Jones : Can. J. Chem., **55**, 2980 (1977).
- 15) McGlashan, M.L., chief-in-editor : "Chemical Thermodynamics Vol. 2", The Chemical Society, Burlington, London, 1978.
- 16) McGlashan, M.L. and R.P. Rastogi : Trans. Faraday Soc., **54**, 469 (1958).
- 17) Mrazek, R.V. and H.C. Van Ness : AIChE J., **7**, 190 (1961).
- 18) Mueller, C.R. and E.R. Kearns : J. Phys. Chem., **62**, 1441 (1958).
- 19) Nagata, I. : Z. Phys. Chem. (Leipzig), **252**, 305 (1973).
- 20) Nagata, I. : Z. Phys. Chem. (Leipzig), **254**, 273 (1973).
- 21) Nagata, I., K. Fujiwara and Y. Ogasawara : J. Chem. Thermodyn., **10**, 1201 (1978).

- 22) Nagata, I. and Y. Kawamura : Chem. Eng. Sci., 34, 601 (1979).
- 23) Nagata, I., Y. Kawamura, H. Asano and K. Fujiwara : Fluid Phase Equilibria, 1, 211 (1977-78).
- 24) Nagata, I., Y. Kawamura, H. Asano, K. Fujiwara and Y. Ogasawara : Z. Phys. Chem. (Leipzig), 259, 1109 (1978).
- 25) Nagata, I., Y. Kawamura, Y. Ogasawara and S. Tokuriki : J. Chem. Thermodyn., 12, 223 (1980)
- 26) Nagata, I. and K. Kazuma : J. Chem. Eng. Data, 22, 79 (1977).
- 27) Nagata, I. and Y. Ogasawara : Thermochim. Acta, 52, 155 (1982).
- 28) Nagata, I., T. Ohta and S. Nakagawa : J. Chem. Eng. Japan, 9, 276 (1976).
- 29) Nagata, I., T. Ohta and T. Takahashi : J. Chem. Eng. Japan, 5, 227 (1972).
- 30) Nagata, I., T. Yamada and S. Nakagawa : J. Chem. Eng. Data, 20, 271 (1975).
- 31) Nihon Kagaku Kai hen : "Shin Jikken Kagaku Kouza 2 Kiso Gijyutsu 1 Netsu Atsuryoku", Maruzen, 1977.
- 32) Nitta, T. and T. Katayama : J. Chem. Eng. Japan, 6, 1 (1973).
- 33) Nitta, T. and T. Katayama : J. Chem. Eng. Japan, 6, 224 (1973).
- 34) Ohta, T., H. Asano and I. Nagata : Fluid Phase Equilibria, 4, 105 (1980).
- 35) Prausnitz, J.M. : "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- 36) Prigogine, I. and R. Defay : "Classical Thermodynamics", Longmans Green and Co., London, 1954.
- 37) Redlich, O. and A.T. Kister : J. Chem. Phys., 15, 849 (1947).
- 38) Renon, H. and J.M. Prausnitz : AIChE J., 14, 135 (1968).
- 39) Renon, H. and J.M. Prausnitz : Chem. Eng. Sci., 22, 229 (1967).
- 40) Sassa, Y. and T. Katayama : J. Chem. Eng. Japan, 6, 31 (1973).
- 41) Saum, A.M. : J. Polymer Sci., 42, 57 (1960).
- 42) Stokes, R.H. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 1140 (1977).
- 43) Stokes, R.H. and H.T. French : J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 76, 537 (1980).
- 44) Tanaka, R., S. Murakami and R. Fujishiro : Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2107 (1972).

- 45) Timmermans, J. : "Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. II", Interscience, NY , 1959.
- 46) Tucker, E.E. and S.D. Christian : J. Am. Chem. Soc., 100, 1418 (1978).

第 1 章 混合熱の測定

1-1 緒言

混合熱は異なる2種類以上の溶液を断熱的に混合させたときに発生する熱量で、過剰エンタルピーとも呼ばれる。混合熱データは装置の設計に直接用いられるばかりでなく、溶液中の成分分子間の相互作用に密接に関連しているので、溶液論の研究、発展にも重要なものである。混合熱の測定は以前から行われて来ているが、その多くは2成分系溶液に関するものである。

本研究では、アセトニトリル、アルコールを含む2成分溶液の混合熱およびこれらから構成される3成分系溶液の混合熱を25°Cないし35°Cで測定した。使用したカロリメータのタイプは、Tanaka³³⁾が使用した連続希釈型カロリメータと同じものであり、NagataとKazuma¹⁴⁾により製作されたものである。このカロリメータの特徴は連続的にデータを得ることができ、データの精度も良い点である。実験装置の検定には、検定に良く用いられているベンゼン-シクロヘキサン系を用いて25°Cで行い、精度の良いことを再確認した。その後、以下の溶液の混合熱データを得た。測定した2成分系は次の15系である。

- [No. 1] Acetonitrile(1)-chlorobenzene(2) at 25 °C
- [No. 2] Acetonitrile(1)-chloroform(2) at 35 °C
- [No. 3] Acetonitrile(1)-ethyl acetate(2) at 35 °C
- [No. 4] Acetonitrile(1)-methyl acetate(2) at 35 °C
- [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at 25 °C
- [No. 6] Methanol(1)-chlorobenzene(2) at 25 °C
- [No. 7] Methanol(1)-chloroform(2) at 25 °C
- [No. 8] Methanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25 °C
- [No. 9] Ethanol(1)-chlorobenzene(2) at 25 °C
- [No. 10] Ethanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25 °C
- [No. 11] Methanol(1)-acetonitrile(2) at 25 °C
- [No. 12] Methanol(1)-acetonitrile(2) at 35 °C
- [No. 13] Ethanol(1)-acetonitrile(2) at 25 °C
- [No. 14] Ethanol(1)-acetonitrile(2) at 35 °C
- [No. 15] Ethyl acetate(1)-cyclohexene(2) at 25 °C

3成分系は次の12系である。

- [No. 16] Acetonitrile(1)-chloroform(2)-ethyl acetate(3) at 35 °C
- [No. 17] Acetonitrile(1)-chloroform(2)-methyl acetate(3) at 35 °C
- [No. 18] Methanol(1)-benzene(2)-tetrachloromethane(3) at 25 °C
- [No. 19] Methanol(1)-chloroform(2)-acetone(3) at 25 °C
- [No. 20] Ethanol(1)-benzene(2)-tetrachloromethane(3) at 25 °C
- [No. 21] Ethanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) at 25 °C
- [No. 22] 1-Propanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) at 25 °C
- [No. 23] 2-Propanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) at 25 °C
- [No. 24] Methanol(1)-acetonitrile(2)-benzene(3) at 25 °C
- [No. 25] Methanol(1)-acetonitrile(2)-chlorobenzene(3) at 25 °C
- [No. 26] Ethanol(1)-acetonitrile(2)-benzene(3) at 25 °C
- [No. 27] Ethanol(1)-acetonitrile(2)-chlorobenzene(3) at 25 °C

1-2 実験装置

実験装置の概略図をFig. 1-1に示す。実験装置は、混合装置Aと混合装置を設置する第一次恒温槽 B_1 からできている。第二次恒温槽 B_2 とクーリングユニットEは、第一次恒温槽の温度を安定にするための冷却水を供給するために設けられている。恒温槽の温度制御は、温度コントローラ F_1, F_2 により行われている。また、槽内の温度分布を均一にするために、攪拌機を用いる。第一次恒温槽の温度は、クォーツサーモメータ(Hewlett-Packard製, 2804A)を用いて測られ、目的温度に対して ± 0.001 °C以内の範囲で制御されていることを確認した。また、恒温槽内の温度は、サーミスタ(芝浦電子製, NSLB)を用いて検出されホイストンブリッジ G_1 と増幅器 H_1 を通って、レコーダ(横河電機製, 3056) I_1 に記録される。

溶液を混合した際、熱量を測定するために、混合装置内のヒータへ外部の標準定電圧定電流発生器(横河電機製, 2553) Jから定電流が送られ、その通電時間を測定するためのタイマーKが連結されている。また、クーリングモジュールには、定電流発生器(メトロニクス製, 592C) Lが接続されている。混合装置内の温度検出にはサーミスタ(芝浦電子製, NSLB)を使い、試料を混合した際の温度変化をレコーダ I_2 に記録する。混合装置中での $1/100$ °C以内の温度変化がレコーダのスケール上から観測できるようになっている。

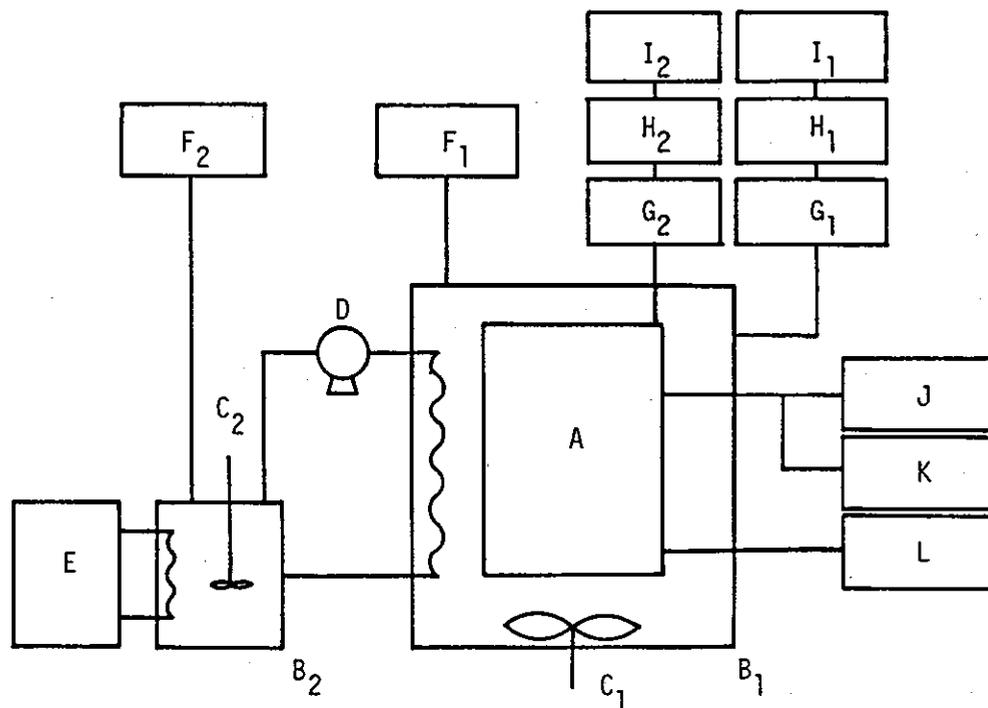


Fig. 1 - 1 Schematic diagram of apparatus

A = calorimeter; B_1, B_2 = water bath; C_1, C_2 = stirrer; D = pump;
 E = cooling unit; F_1, F_2 = temperature controller; G_1, G_2 = wheat stone
 bridge; H_1, H_2 = amplifier; I_1, I_2 = recorder; J = D.C. voltage current
 standard; K = timer; L = D.C. current supply

1-2-1 混合装置

混合装置の概略図をFig. 1-2(a)に示す。混合装置は、ジュワー瓶A、蓋B、第1成分容器C、水銀受器DとピストンビュレットEから構成されている。各つなぎ目は、フランジ構造で、組み立て、分解が簡便になっている。また、つなぎ目の密着には、アルコール、アセトニトリル、エステル等に対して対薬品性が優れ、膨潤の小さいOリング(Dupond製, Karletz)が使われている。

ジュワー瓶と蓋の詳細図をFig. 1-2(b)に示す。詳細は、Tanaka³³⁾、NagataとKazuma¹⁴⁾に示されているので、簡単に説明する。ジュワー瓶は、ガラス製で、断熱性を保つため、真空二重壁になっており内部には銀鏡メッキが施されている。蓋は、熱伝導率が小さく、化学的に安定な硫化モリブデン入りのテフロンで作られている。また、蓋には、ヒータあるいはサーミスタ(芝浦電子製, NSLB)の入った真ちゅう管UとV、クーリングモジュールP、磁石Jの付いた攪拌羽根Iとこれを支える枠K、軸受けL、水銀を満したカップMが、取り付けられている。ヒータは温度に対して抵抗変化の小さいマンガン線をガラスに巻きつけたもので出来ており、日本電気計器検定所で検定されている。サーミスタの抵抗は、25℃で約35 kΩで、サーミスタの自己加熱の影響が無視出来るようにサーミスタに流れる電流をできるだけ小さくした。水銀カップの水銀は、第1成分と第2成分とを分離している。ジュワー瓶内部の溶液を攪拌するための攪拌羽根は外部磁石を動かすことで回転させている。さらに、密度差の大きい溶液に対して混合状態を良くするために邪魔板Hが付けられている。

1-2-2 操作方法

混合装置を組み立てた後、ジュワー瓶内に正確に秤量した第2成分(60 cc)を空気抜き穴Tから注入し、容器内に空気が残らないように栓をする。第1成分容器の底に水銀を入れその上に第1成分を注入して栓をする。また、水銀受器に水銀を加える。その後、混合装置を三脚に固定して恒温槽内に設置する。そして、ジュワー瓶内の温度が測定温度になるように調節し、温度一定の状態をレコーダ上に記録する。これを定常ラインと呼ぶことにする。以後の操作方法は、測定しようとする混合溶液が吸熱する場合と発熱する場合とで異なるため、それぞれに分けて示す。

吸熱系操作

1. 攪拌羽根を回転させ、これにより生ずる攪拌熱をクーリングモジュールにより冷却して打ち消し混合容器内の温度を攪拌前の定常ラインに一致させる。

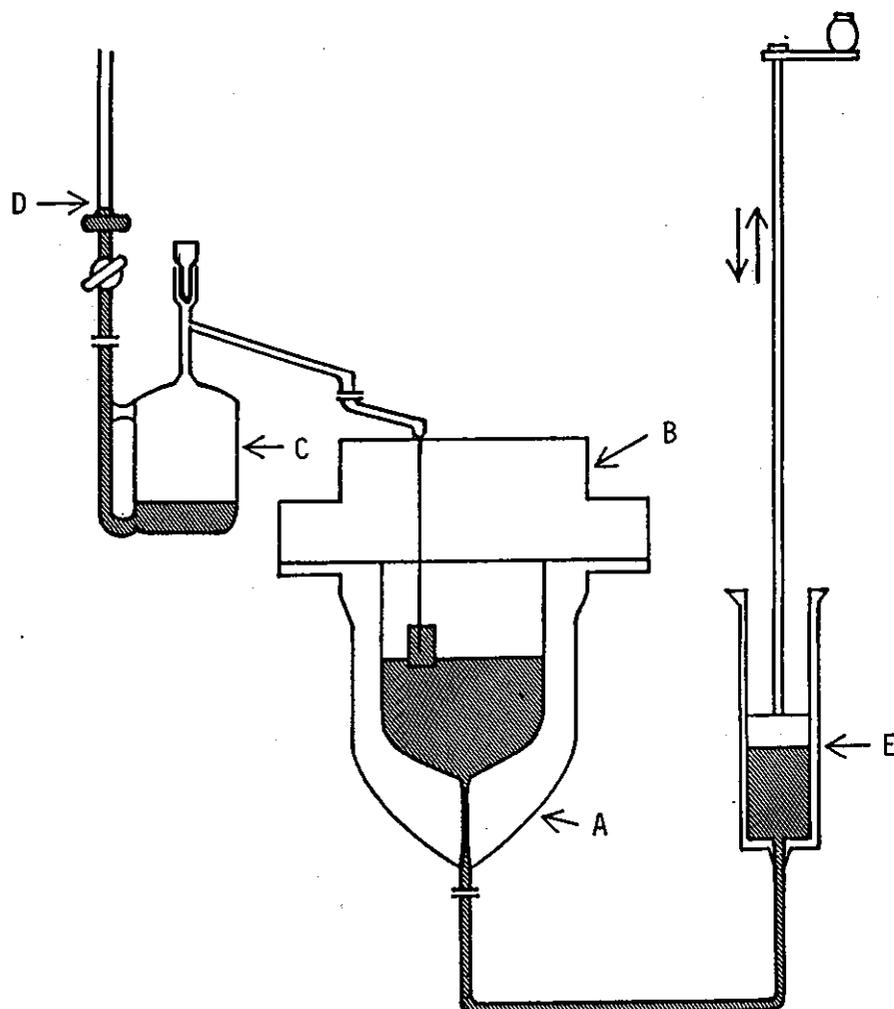


Fig. 1 - 2(a) Schematic diagram of calorimeter

A = Dewar flask; B = Teflon plug; C = feed bulb for second component;
 D = mercury reservoir; E = piston burette

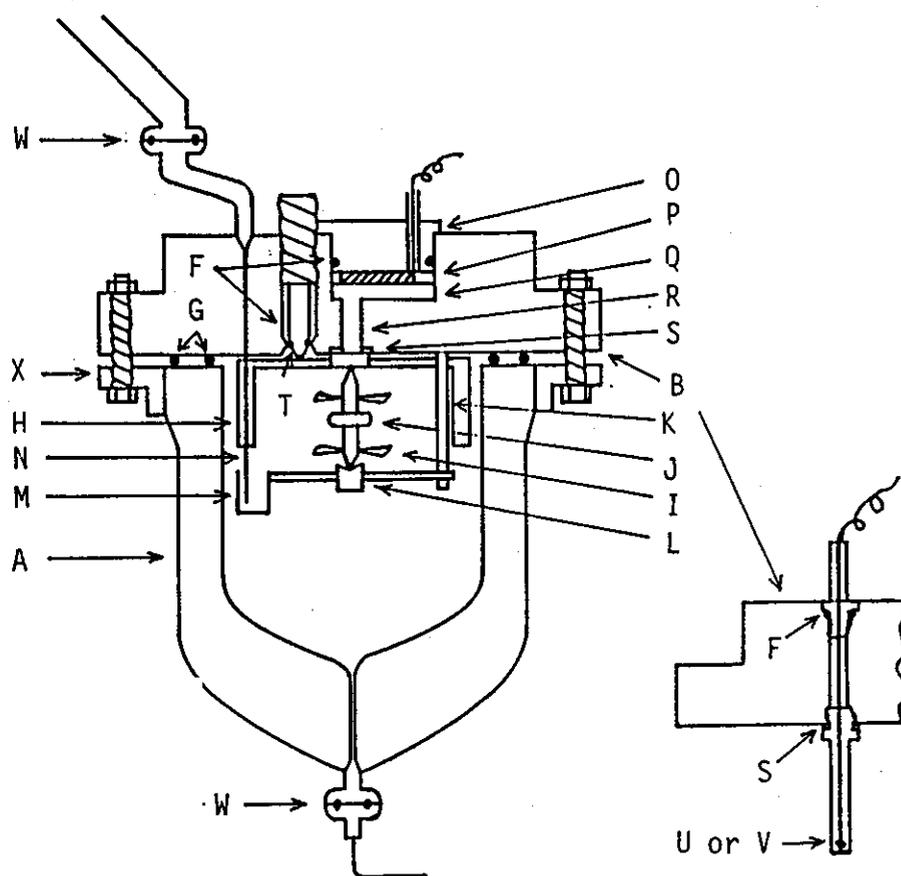


Fig. 1 - 2(b) Schematic diagram of calorimeter

A = Dewar flask; B = Teflon plug; F = Viton O-ring; G = Kalrez O-ring;
H = baffle ; I = stirrer paddle; J = Teflon-coated magnet;
K = stainless steel stirrer frame; L = stainless steel stirrer support;
M = stainless steel mercury cup; N = feed tube; O = stainless steel heat
sink; P = cooling module; Q = copper cooling plate; R = copper cooling
rod; S = Teflon washer; T = air vent sealed with Bakelite screw and
Teflon needle; U = thermister; V = heater in brass tube; W = glass or
Teflon joint; X = brass collar

2. 温度が一致した後，ピストンビュレットのハンドルを回転させることで，第1成分がステンレス製の針Nを通してジュア-瓶内に注入され混合される．注入速度は混合容器内の温度変化がレコーダに表われるので温度変化が大きくなるないように加減する．

3. 目的の注入量に達したらヒータのスイッチを切り，水銀カップの水銀を所定の基準線まで引き上げて注入を止める．

4. ヒータと連動しているデジタルタイムカウンターによりヒータの通電時間 t を記録し，熱量 Q を次式により得る．

$$Q = I^2 r t \quad (1-1)$$

ここで， I はヒータの電流値， r はヒータの抵抗値

5. 混合容器内の温度が定常ラインに戻るようヒータで補償した後，注入された第1成分の量 n_t は水銀受器の水銀の減少量より求められる．以上より，混合熱は次式により求められる．

$$h^E = Q/n_t \quad (1-2)$$

発熱系操作

1. 攪拌羽根を回転させ，発熱量に見合うだけあらかじめヒータのスイッチを入れておく．この攪拌熱とヒータによる熱量とをクーリングモジュールによって打ち消し定常ラインと一致させる．

2. 温度が一致した後，第1成分を注入，混合させる．同時にあらかじめ入れてあったヒータのスイッチを切りそのために無くなった熱量を，混合による発熱量で補うように試料の注入速度を調節する．その際，混合容器内の温度変化がレコーダに表われるので温度変化が大きくなるように加減する．

3. 目的の注入量に達したらヒータのスイッチを入れ，水銀カップの水銀を所定の基準線まで引き上げ，注入を止める．

4. 以後は，吸熱系の 4., 5. と同じである．ただし，発熱量は負で表わされる．

1-3 測定法

2成分系溶液の混合熱は，吸熱系あるいは発熱系に応じて前節の操作を何回か繰り返し等容積分率付近まで希釈して行き，ジュア-瓶内が混合溶液で一杯になるまで測定する．さらに，第1成分と第2成分とを入れ替えて同様の操作を行う

ことにより全組成範囲にわたって混合熱を得ることができる。

3成分系溶液の混合熱の測定²⁶⁾は、最初ジュア-瓶内に擬2成分溶液(A, B, C)を入れ、これに純成分を加えて行く方法により行われた。Fig. 1-3には、測定されて行く組成の経路を示した。ここで1, 2, 3は、3成分を構成する成分名を表わす。A, B, C各点は、成分2と成分3から成る擬2成分混合物を示している。また、測定点が生組成領域にわたるように、擬2成分混合物の組成を成分2のモル分率で0.75, 0.5, 0.25とした。3成分系の混合熱の測定は、次の数段階の測定による。

第1段階

擬2成分混合物Aを秤量して、ジュア-容器内に入れる。これに第1成分容器中の成分1を加えて行く。Fig. 1-3においてA→1線上に沿ってA→1の方向に進む過程である。第1段階が終了する点は、混合容器内の限界に相当する点である。したがって、3成分系混合物D, 1モルは、成分1, x_1 モルと成分2と成分3との擬2成分系混合物A(1- x_1)モルとを混合した溶液で示され、3成分系混合物の混合熱は次のようになる。

$$h_D^E = (h_{A-1}^E)_D + (1 - x_1)_D h_A^E \quad (1-3)$$

ここで、 $(h_{A-1}^E)_D$ は2成分系混合物Aと成分1による擬2成分系の混合熱である。 h_A^E は2成分系混合物Aの混合熱である。添字Dは、3成分系混合物Dを表わしている。

第2段階、第3段階

あらかじめ、擬2成分混合物Aに成分1を加えて3成分系混合物Eを調製する。第2, 3段階の混合熱は第1段階の混合熱が必要であるため、この混合物Eの組成は前段階で終了した点Dより成分1のモル分率で小さくなるようにする。この混合物Eを秤量してジュア-容器内に入れる。そして、第1成分容器中の純成分1を加えて行く。Fig. 1-3においてA→1線上に沿って、E→Fに進む過程である。第2段階が終了する点は、混合容器の容積の限界に相当する点Fである。したがって、3成分系混合物F, 1モルは、成分1, x_1 モルと成分2, $(1-x_1)$ モルとを混合した溶液で示され、3成分系溶液の混合熱は次のようになる。

$$h_F^E = (h_{E-1}^E)_F + (1 - x_1)_F h_A^E + (1 - x_{1E})(h_{A-1}^E)_E \quad (1-4)$$

ここで、 $(h_{E-1}^E)_F$ は第2段階の測定により得られる混合熱、 $(h_{A-1}^E)_E$ は、第1段階の測定により得られる混合熱である。 x_{1E} は第2段階の測定により注入され

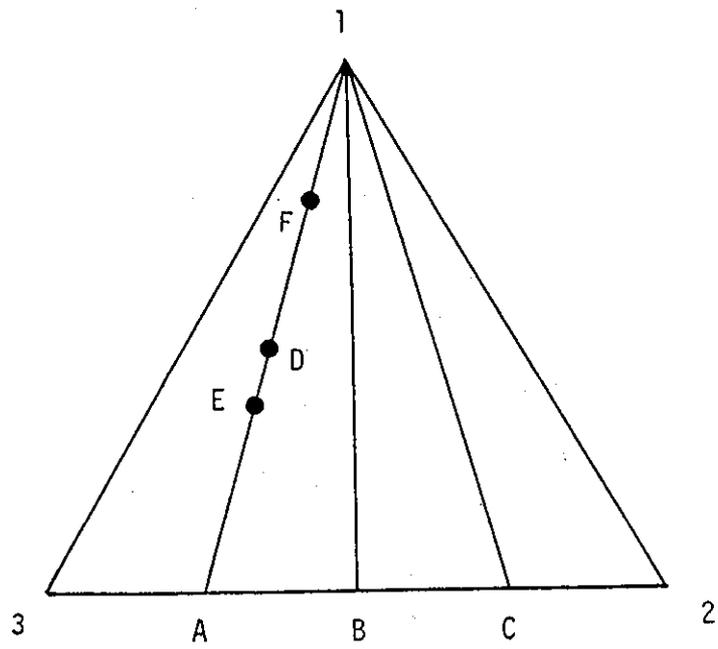


Fig. 1 - 3 Experimental procedure for ternary systems

た成分1のモル分率である。添字Fは3成分系混合物Fを示す。式中に含まれる h_A^E , $(h_{A-1}^E)_E$, $(h_{E-1}^E)_F$ の値は、前段階までに測定されている実験値をspline関数⁹⁾でスムーズ化することにより内挿される。第3段階も、第2段階と同様に測定される。同様に、擬2成分溶液AをB, Cに代えて測定を行うことにより、3成分系の全組成範囲にわたる混合熱データが得られる。

1-4 試料

アセトニトリル, 四塩化炭素, 酢酸メチル, クロロベンゼン, シクロヘキサンは、和光純薬工業の特級試薬をそのまま使用した。ベンゼンは、3回以上再結晶を繰り返すことにより精製した。その他の試料の精製は、RiddickとBungerの著書²⁷⁾に記載されている精製方法に従って行われた。

メタノール, アセトン: 無水硫酸ナトリウムを加え脱水の後、精留装置により精製。

エタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノール: 酸化カルシウムにより脱水の後、精留装置により精製。

クロロホルム: 濃硫酸を加え振とうし、希水酸化ナトリウムで中和してから蒸留水で洗浄した。そして、無水硫酸ナトリウムで脱水後、精留装置で精製。

酢酸エチル: 1000 ccの酢酸エチルに85 ccの無水酢酸を加え、6時間還流煮沸した留出液に無水炭酸カリウムを加え良く振り精留装置により精製。

精留装置は理論段数約30段の実験室用精留塔であり、充填される部分は内径25 mm, 高さ1.2mのガラス製円筒でできており、充填物にはステンレス製のMcMahonパッキングを用いた。

各試料の密度の測定には、デジタルデンシティメータ (Anton Paar製, DMA40) を用いて25°Cで行い、密度の測定値は文献値²⁷⁾と良く一致した。この装置の計器誤差は、 $\pm 0.0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以内である。

1-5 測定装置の検定

装置の検定は、制作時にNagataとKazuma¹⁴⁾により行われているが、本研究でも測定を開始する前に改めて検定を行い、測定装置による誤差を調べた。装置の検定には異なったタイプのカロリメータ^{30,32,33,34)}により比較的数量多く報告されている系で、高純度の試料が入手しやすい吸熱系のベンゼン-シクロヘキサン

系（等モル分率で約 $800 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）を選んで行った。そして、他のカロリメータにより測定された値^{30,32,33,34}と比較したところ、この混合熱の $\pm 0.5\%$ 以内（最大誤差 $\pm 4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）で一致した。また、溶液に密度差があるベンゼン-四塩化炭素系（等モル分率で約 $120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）で、最大誤差は $\pm 1.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以内、発熱系であるクロロベンゼン-トルエン系（等モル分率で約 $-120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）で、最大誤差は $\pm 0.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、性能の良いことを再確認した。

1-6 測定結果

1-6-1 2成分系溶液の混合熱

2成分系溶液の混合熱15系の測定結果は、Eq.(1-5)の級数多項式によりスムーズ化された。Table 1-1 に測定値、ならびに、個々の測定値における計算値との差を示した。

$$h_{IJ}^E = \frac{\sum_{i=1}^n A_i (x_I - x_J)^{i-1}}{1 - k(x_I - x_J)} \quad (1-5)$$

ここで、 A_i 、 k は最小二乗法により決定されるパラメータである。 $k=0$ の時、Eq.(1-5)は、Redlich-Kister式になる。また、 $k \neq 0$ の時、Eq.(1-5)は、かなり非対称な曲線をも表現可能である。Table 1-2(a)にパラメータの値と標準偏差を示した。標準偏差は次式から算出された。

$$\sigma h^E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (h_{i,\text{exptl}}^E - h_{i,\text{calcd}}^E)^2}{(m-n)}} \quad (1-6)$$

ここで、 m は測定データの数、 n はパラメータの数である。

既報の値と比較するために、Figs.1-4~1-12にその結果を図示した。本研究で得た混合熱データの大部分は、他の測定者による値と実験誤差の範囲内でほぼ一致した。アルコールを含む溶液の混合熱の特徴は、アルコールの濃度が希薄な部分に混合熱の最大値が偏っていることである。また、メタノール-クロロホルム系、メタノール-四塩化炭素系、および、エタノール-四塩化炭素系の混合熱においては、発熱と吸熱をする領域がみられ、これらの成分間でなんらかの強い相互作用があるものと推察することができる。

1-6-2 3成分系溶液の混合熱

3成分系溶液の混合熱15系の測定結果をTable 1-3 に示した。測定データは、

Table 1-1. Experimental excess enthalpies for binary systems.

x_1	h^E	δh^E	x_1	h^E	δh^E	x_1	h^E	δh^E
[—]	[J·mol ⁻¹]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[J·mol ⁻¹]
[No. 1] Acetonitrile(1)-chlorobenzene(2) at 25°C								
0.0412	91.5	-1.0	0.5635	574.0	0.8	0.8207	380.5	0.1
0.1148	222.7	-0.2	0.6180	562.0	3.7	0.8696	303.0	-0.4
0.2061	363.3	-0.7	0.6868	519.1	-1.3	0.9172	212.6	0.6
0.2980	465.7	1.4	0.7207	492.5	-1.1	0.9565	121.3	0.3
0.3886	531.7	-1.8	0.7689	445.2	-0.6	0.9845	46.9	1.0
0.4770	568.0	-1.7						
[No. 2] Acetonitrile(1)-chloroform(2) at 35°C								
0.0175	-63.7	6.0	0.3563	-778.7	1.1	0.6355	-615.0	-4.6
0.0550	-203.4	4.4	0.4068	-785.9	3.9	0.6900	-527.8	1.1
0.1181	-405.6	0.6	0.4756	-760.4	10.5	0.7645	-400.6	3.8
0.1989	-601.4	-3.8	0.5577	-711.0	-5.0	0.8766	-205.8	-0.1
0.2863	-734.6	-6.2	0.5861	-678.4	-3.9	0.9558	-70.6	-0.5
[No. 3] Acetonitrile(1)-ethyl acetate(2) at 35°C								
0.0876	17.2	-0.1	0.5218	56.5	-0.1	0.7702	44.3	-0.0
0.1991	32.9	-1.1	0.5773	56.7	0.2	0.8239	37.0	-0.1
0.2473	41.5	1.8	0.6171	55.9	0.3	0.8713	29.2	-0.0
0.3321	47.5	-0.3	0.6280	55.2	-0.0	0.9150	20.5	-0.1
0.3987	52.1	-0.3	0.6750	52.9	0.1	0.9587	10.8	0.2
0.4601	55.0	-0.3	0.7157	49.9	0.1			
[No. 4] Acetonitrile(1)-methyl acetate(2) at 35°C								
0.0644	-12.4	0.1	0.5124	-58.5	-0.1	0.7566	-45.1	-0.1
0.1575	-28.7	-0.1	0.5662	-58.1	-0.1	0.8071	-38.7	-0.1
0.2279	-38.8	0.0	0.5992	-56.7	0.3	0.8579	-30.7	-0.0
0.2974	-47.0	0.1	0.6274	-55.6	0.1	0.9000	-23.0	-0.0
0.3627	-52.8	-0.0	0.6667	-53.3	-0.0	0.9320	-16.3	0.2
0.4470	-57.3	-0.0	0.7097	-49.9	-0.1	0.9722	-7.1	0.1
[No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at 25°C								
0.0391	122.1	-2.9	0.5772	652.4	0.9	0.7854	421.5	0.1
0.0782	234.8	-0.6	0.6155	625.5	1.7	0.8271	354.0	0.8
0.1349	373.4	2.1	0.6375	607.1	2.4	0.8590	297.2	0.7
0.2163	520.7	0.4	0.6381	603.1	-1.1	0.8893	238.1	-0.9
0.3060	627.7	0.0	0.6495	592.9	-0.5	0.9194	177.8	-0.7
0.3818	675.9	-0.8	0.6869	552.1	-1.9	0.9510	112.1	0.8
0.4484	690.4	-1.0	0.7345	494.1	-0.8	0.9811	44.3	0.3
0.5173	680.4	-0.3						

Continued

x_1	h^E	δh^E	x_1	h^E	δh^E	x_1	h^E	δh^E
[—][J·mol ⁻¹][J·mol ⁻¹]			[—][J·mol ⁻¹][J·mol ⁻¹]			[—][J·mol ⁻¹][J·mol ⁻¹]		
[No. 6] Methanol(1)-chlorobenzene(2) at 25°C								
0.0264	305.1	12.6	0.5137	474.0	2.5	0.7512	236.5	0.7
0.0750	507.6	-12.7	0.5875	402.5	-2.4	0.7869	198.3	0.9
0.1513	608.4	5.6	0.6327	358.4	-3.4	0.8277	155.9	0.2
0.2187	631.7	3.7	0.6848	307.2	-0.9	0.8659	116.5	-2.0
0.3174	615.6	-8.1	0.7220	267.2	-0.4	0.9111	73.0	-1.7
0.4309	550.6	4.9	0.7260	267.0	3.7	0.9574	32.1	2.7
[No. 7] Methanol(1)-chloroform(2) at 25°C								
0.0173	142.0	7.9	0.4640	-228.2	-4.1	0.8009	-593.0	2.4
0.0609	330.4	-1.5	0.5562	-407.0	6.8	0.8667	-484.7	-1.1
0.1313	392.6	-2.9	0.6196	-528.1	-4.8	0.9317	-287.4	0.4
0.2237	277.8	0.5	0.7021	-608.1	5.2	0.9847	-69.3	1.3
0.3007	130.4	4.6	0.7480	-630.8	-5.6	0.9965	-17.6	-1.2
0.3836	-53.0	-2.7						
[No. 8] Methanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25°C								
0.0306	238.6	18.2	0.5609	141.5	-1.6	0.7833	7.8	0.7
0.0702	296.4	-5.6	0.6239	99.6	-0.9	0.8299	-11.7	-0.5
0.1203	321.8	-6.6	0.6780	64.6	0.1	0.8799	-24.5	-0.8
0.1777	326.5	-0.8	0.6981	53.0	-0.4	0.9031	-26.5	-1.4
0.2896	297.1	2.9	0.7075	46.7	2.7	0.9437	-23.3	-1.1
0.3538	268.8	3.0	0.7382	31.9	1.8	0.9719	-14.7	-1.1
0.4664	202.9	-1.1						
[No. 9] Ethanol(1)-chlorobenzene(2) at 25°C								
0.0308	325.6	5.1	0.5255	548.3	-1.6	0.7438	256.4	0.9
0.0866	566.6	-6.6	0.5783	487.3	-1.1	0.8040	173.7	1.3
0.1652	691.5	5.2	0.6074	453.4	2.1	0.8620	104.4	-0.3
0.2648	731.2	-1.9	0.6217	427.4	-5.0	0.9172	49.2	-1.9
0.3713	693.9	-2.3	0.6451	396.1	-4.1	0.9664	14.3	2.1
0.4581	625.2	4.4	0.6905	332.8	-1.7			
[No. 10] Ethanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25°C								
0.0206	230.4	18.5	0.3921	327.2	-2.0	0.7101	41.3	0.6
0.0389	303.8	4.6	0.4728	258.4	-2.1	0.7645	0.9	-0.4
0.0624	353.3	-7.1	0.5344	200.8	-1.9	0.8201	-28.7	-0.5
0.1024	402.0	-7.5	0.5822	154.8	-1.8	0.8790	-43.3	-0.1
0.1705	430.0	-1.0	0.6204	121.7	1.6	0.9107	-42.6	0.0
0.2243	426.0	2.7	0.6364	106.5	1.4	0.9503	-32.1	-0.2
0.3313	378.0	5.4	0.6737	72.3	1.0	0.9799	-15.8	-0.2

Continued

x_1	h^E	δh^E	x_1	h^E	δh^E	x_1	h^E	δh^E
[—][J·mol ⁻¹][J·mol ⁻¹]			[—][J·mol ⁻¹][J·mol ⁻¹]			[—][J·mol ⁻¹][J·mol ⁻¹]		
[No. 11] Methanol(1)-acetonitrile(2) at 25°C								
0.0236	139.6	-0.3	0.3705	1020.8	0.2	0.7533	761.2	-0.6
0.0478	269.1	-0.6	0.4300	1097.1	-0.1	0.8470	528.4	-0.1
0.0730	391.4	0.1	0.5326	1068.0	-1.0	0.9339	252.2	0.0
0.1261	607.5	0.6	0.6042	1006.6	1.1	0.9781	88.5	0.7
0.1998	827.5	-0.3	0.6542	940.9	0.3			
[No. 12] Methanol(1)-acetonitrile(2) at 35°C								
0.0222	132.5	-0.1	0.4736	1146.6	-0.2	0.8167	642.5	-0.5
0.0603	334.3	-0.8	0.5548	1104.9	-0.1	0.8988	391.9	-0.1
0.1091	553.3	0.5	0.6188	1038.1	0.4	0.9328	271.4	0.2
0.2204	902.4	0.4	0.6574	983.3	0.5	0.9663	142.1	0.5
0.3486	1104.9	-0.4	0.7362	837.5	-0.4			
[No. 13] Ethanol(1)-acetonitrile(2) at 25°C								
0.0230	178.6	-2.2	0.4288	1500.6	-1.5	0.7301	1158.2	-0.9
0.0683	488.4	-0.9	0.4711	1509.0	0.9	0.8180	884.8	-1.5
0.1336	841.2	1.4	0.5062	1498.1	-1.2	0.9152	477.0	1.4
0.2253	1184.3	1.1	0.5603	1463.7	1.9	0.9585	248.6	0.2
0.3263	1405.5	-1.0	0.6441	1348.8	1.1			
[No. 14] Ethanol(1)-acetonitrile(2) at 35°C								
0.0169	135.5	0.0	0.2988	1414.8	-0.9	0.8018	997.3	-1.0
0.0375	288.5	-0.7	0.3969	1552.7	-0.3	0.8827	665.0	0.8
0.0731	527.2	-0.4	0.5057	1574.1	0.6	0.9231	462.3	0.4
0.1205	796.9	0.4	0.6015	1488.4	0.1	0.9619	241.6	-0.7
0.2058	1162.2	0.9	0.7003	1301.7	0.1			
[No. 15] Ethyl acetate(1)-cyclohexane(2) at 25°C								
0.0464	314.6	3.1	0.4683	1367.5	-0.5	0.6786	1156.1	-0.7
0.1207	692.8	-1.8	0.4898	1367.8	1.2	0.7535	978.7	0.5
0.2030	992.7	-1.1	0.5061	1360.8	-1.0	0.8149	793.2	1.6
0.2915	1206.9	1.0	0.5434	1341.9	-0.1	0.8758	569.8	-0.6
0.3835	1331.6	1.1	0.5922	1295.1	-0.6	0.9377	306.3	-1.0

Table 1-2(a) Coefficients of Eq. (1-5) and standard deviations

System(1-2)	Temp. [°C]	Coefficients [J·mol ⁻¹]					k [—]	Standard deviation [J·mol ⁻¹]	Ref.
		A ₁ A ₆	A ₂ A ₇	A ₃ A ₈	A ₄	A ₅			
Acetonitrile- benzene	25	1776.29	629.42	238.09	-37.85			1.6	23
Acetonitrile- chlorobenzene	25	2295.42	253.98	138.79	68.80	305.22		1.6	This work
Acetonitrile- chloroform	35	-3024.25	1381.29	226.07	-107.36			5.3	This work
Acetonitrile- ethyl acetate	35	225.42	38.66	22.03	-13.76			0.6	This work
Acetonitrile- methyl acetate	35	-233.54	-17.79	1.01	-16.58			0.1	This work
Methanol- acetone	25	2742.91	-493.34	131.61	-22.28			1.4	This work
Methanol- acetonitrile	25	4344.82	-826.48	781.85	-230.57	33.61		0.7	This work
	35	4555.11	-813.61	680.72	-113.21	67.53		0.5	This work
Methanol- chlorobenzene	25	1935.42	-1796.61	2016.04	-1744.54	-3697.74		7.1	This work
Methanol- chloroform	25	3737.13	7232.80	-7396.14				5.1	This work
Methanol- chloroform	25	-1202.27	-4705.87	-1965.98	-1194.11	2335.09	-0.4301	5.1	This work
Methanol- tetrachloromethane	25	732.77	-588.62	-811.73	-465.11		-0.9284	5.6	This work

continued

System(1-2)	Temp. [°C]	Coefficients [J·mol ⁻¹]					k [—]	Standard Ref. deviation [J·mol ⁻¹]
		A ₁ A ₆	A ₂ A ₇	A ₃ A ₈	A ₄	A ₅		
Ethanol- acetonitrile	25	6006.93	-731.43	1034.30	-200.45	273.02		
	35	6302.37	-673.91	1071.47	-96.25	127.63		1.7 This work
Ethanol- chlorobenzene	25	2310.79	-2129.62	1436.67	-2424.80	-2414.78		0.8 This work
	25	4038.10	5634.93	-6450.23				5.1 This work
Ethanol- cyclohexane	25	2540.22	2059.50	586.16	472.64		-0.9761	0.8 14
Ethanol- ethyl acetate	25	5069.42	-580.27	1188.85	-523.07			12.4 15
Ethanol- tetrachloromethane	25	941.37	-997.33	-1234.53	-387.81		-0.9333	5.8 This work
1-Propanol- cyclohexane	25	2328.89	1197.37	-298.37	286.81		-0.9853	2.6 14
1-Propanol- ethyl acetate	25	6034.21	-880.55	960.17	93.10			6.3 7
2-Propanol- cyclohexane	25	3199.56	2086.92	-338.32	155.52		-0.9760	2.2 13
2-Propanol- ethyl acetate	25	7102.33	-341.47	1046.44	-93.98			6.9 5

continued

System(1-2)	Temp. [°C]	Coefficients [$J \cdot mol^{-1}$]					k [—]	Standard deviation [$J \cdot mol^{-1}$]	Ref.
		A ₁ A ₆	A ₂ A ₇	A ₃ A ₈	A ₄	A ₅			
Benzene- tetrachloromethane	25	460.05	21.26	37.49				0.2	23
Chloroform- acetone	25	-7560.51	-2390.43	923.65	876.96			2.0	22
Chloroform- ethyl acetate	35	-7659.29	-2110.91	1113.63	644.08			5.9	25
Chloroform- methyl acetate	35	-6296.50	-2101.20	566.50	574.50			1.7	25
Ethyl acetate- cyclohexane	25	5455.13	-578.37	563.60	-484.78	348.01		1.5	This work

Table 1-2(b) Coefficients of Eq.(1-8) at 25°C

System(1-2)	Coefficients [$J^{-1} \cdot mol$]						Ref.
	A' ₁	A' ₂	A' ₃	A' ₄	A' ₅	A' ₆	
Methanol-benzene	4.0084	2.4775	-0.2986	0.4673	-0.0729	0.0560	11
Ethanol-benzene	3.2733	2.1376	0.2564	0.6895	-0.0321	0.0388	11

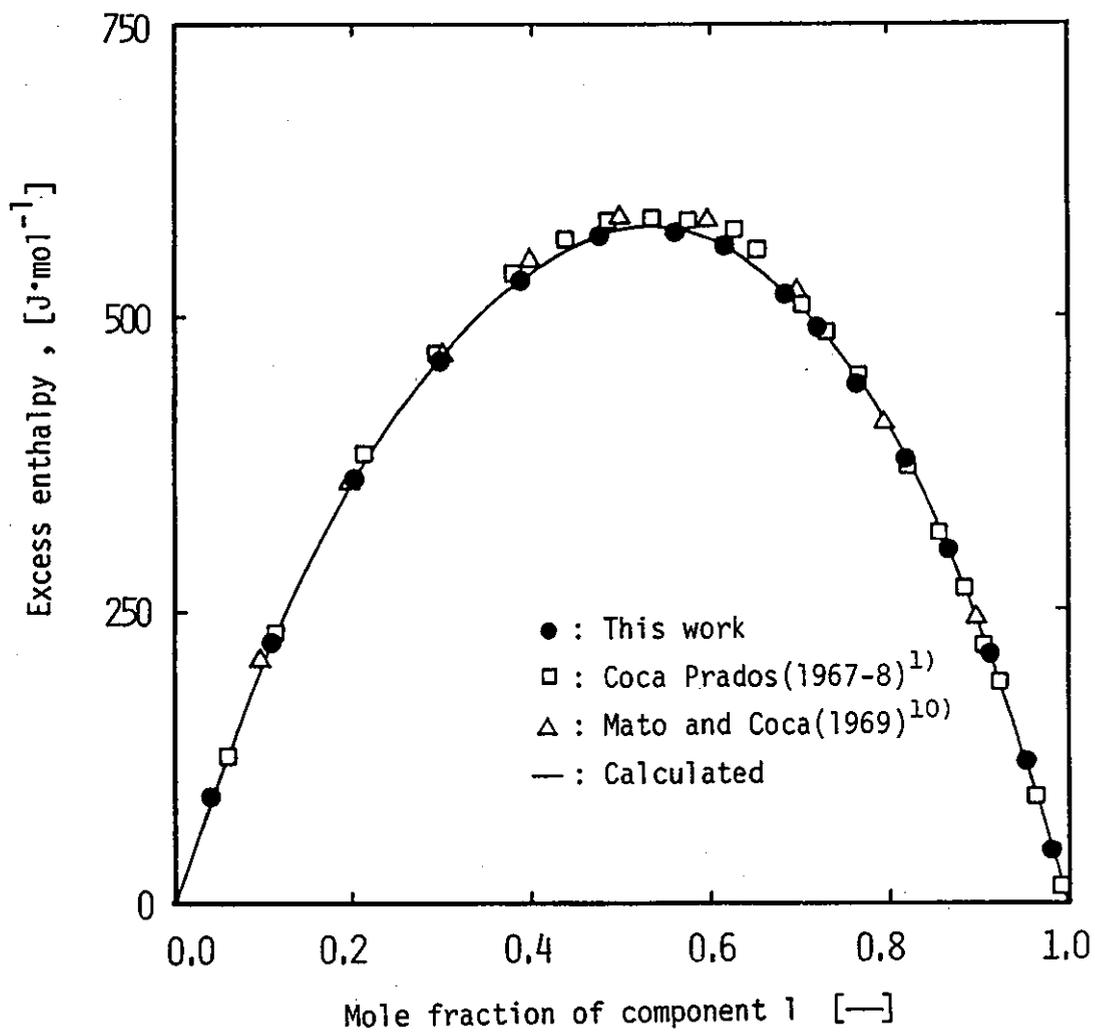


Fig. 1-4

Experimental excess enthalpies for acetonitrile(1)-chlorobenzene(2)
 at 25 °C

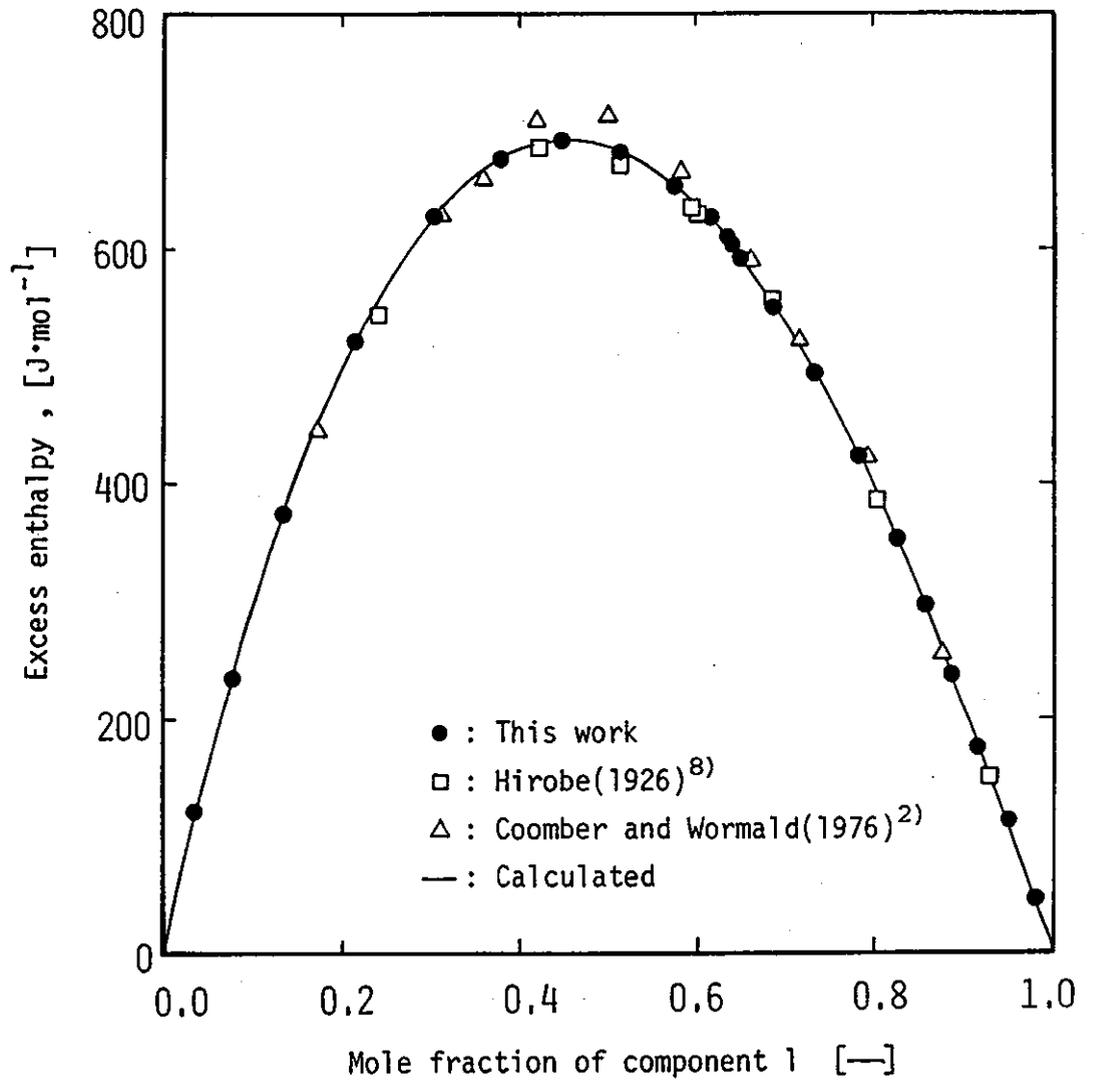


Fig. 1-5

Experimental excess enthalpies for methanol(1)-acetone(2) at 25°C

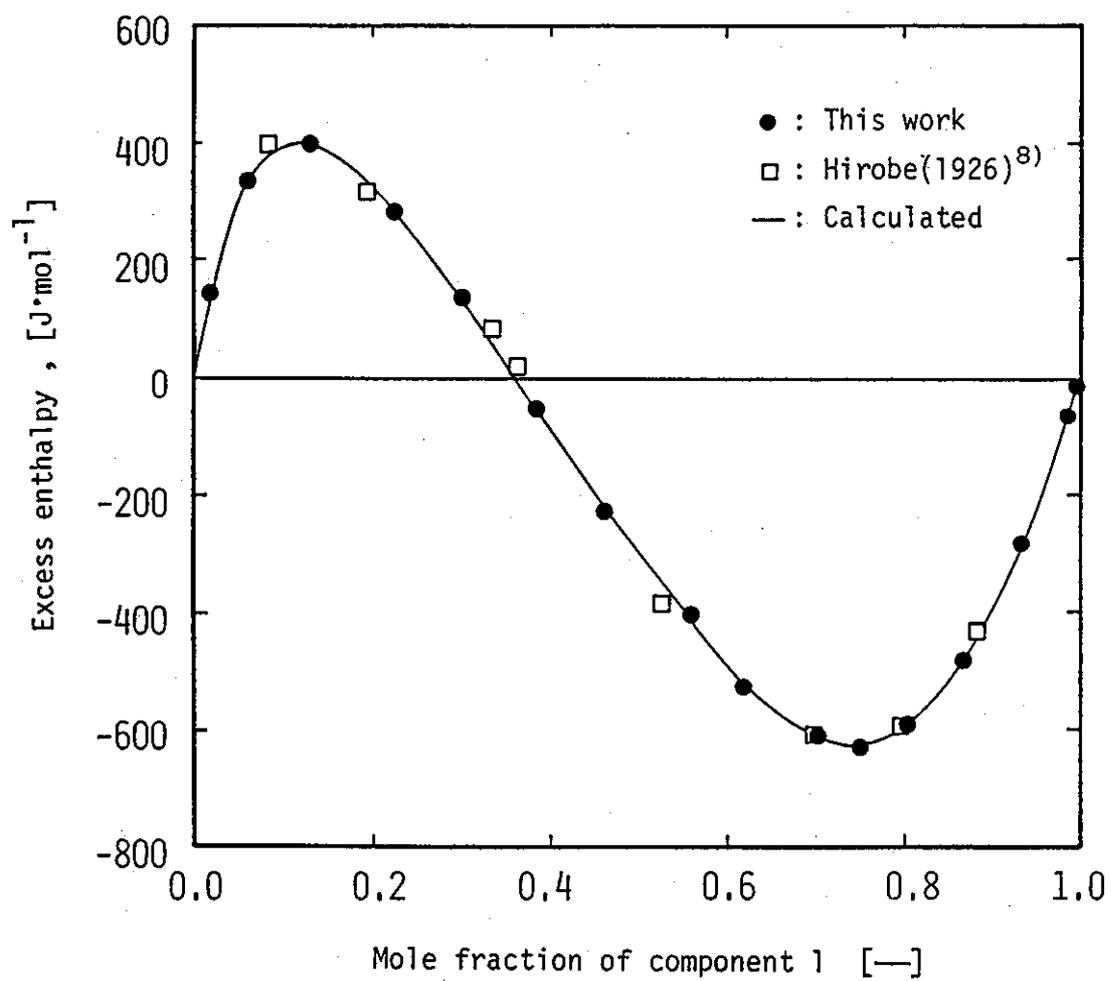


Fig. 1-6

Experimental excess enthalpies for methanol(1)-chloroform(2) at 25°C

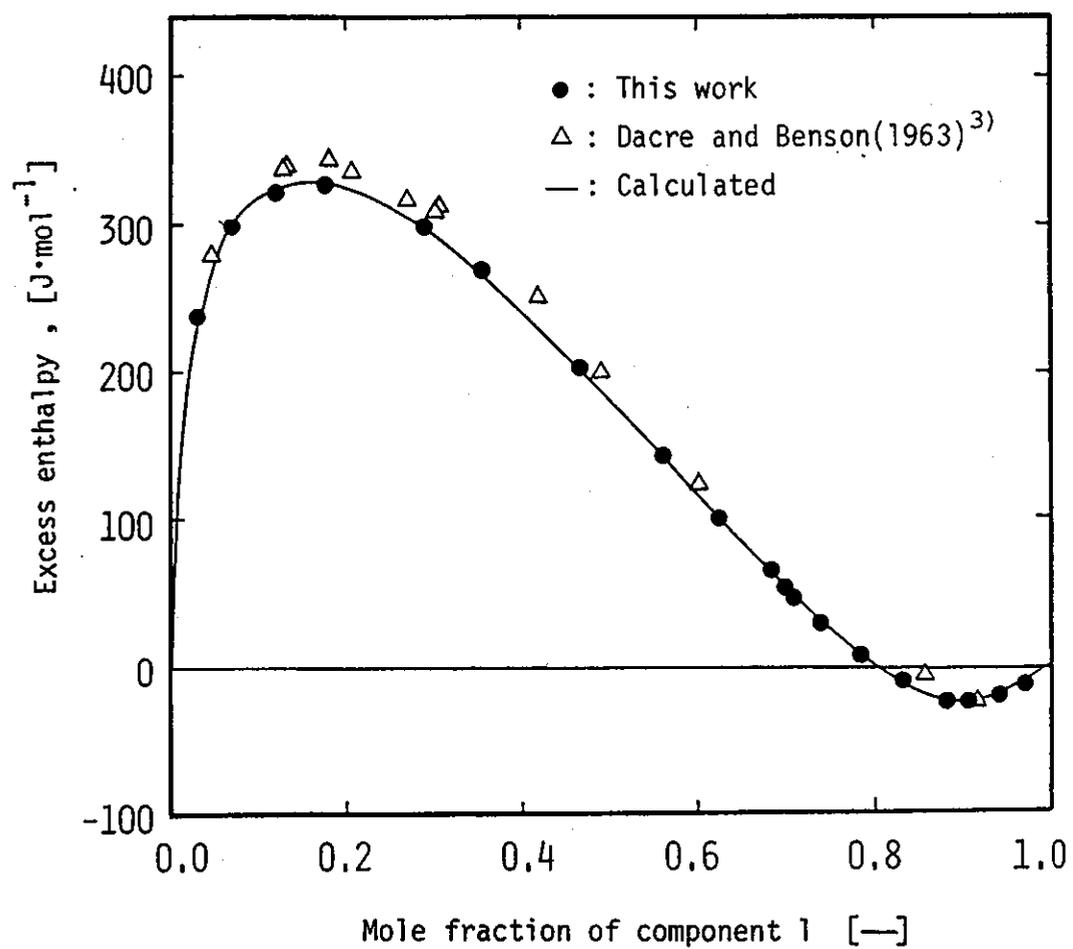


Fig. 1-7

Experimental excess enthalpies for methanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25°C

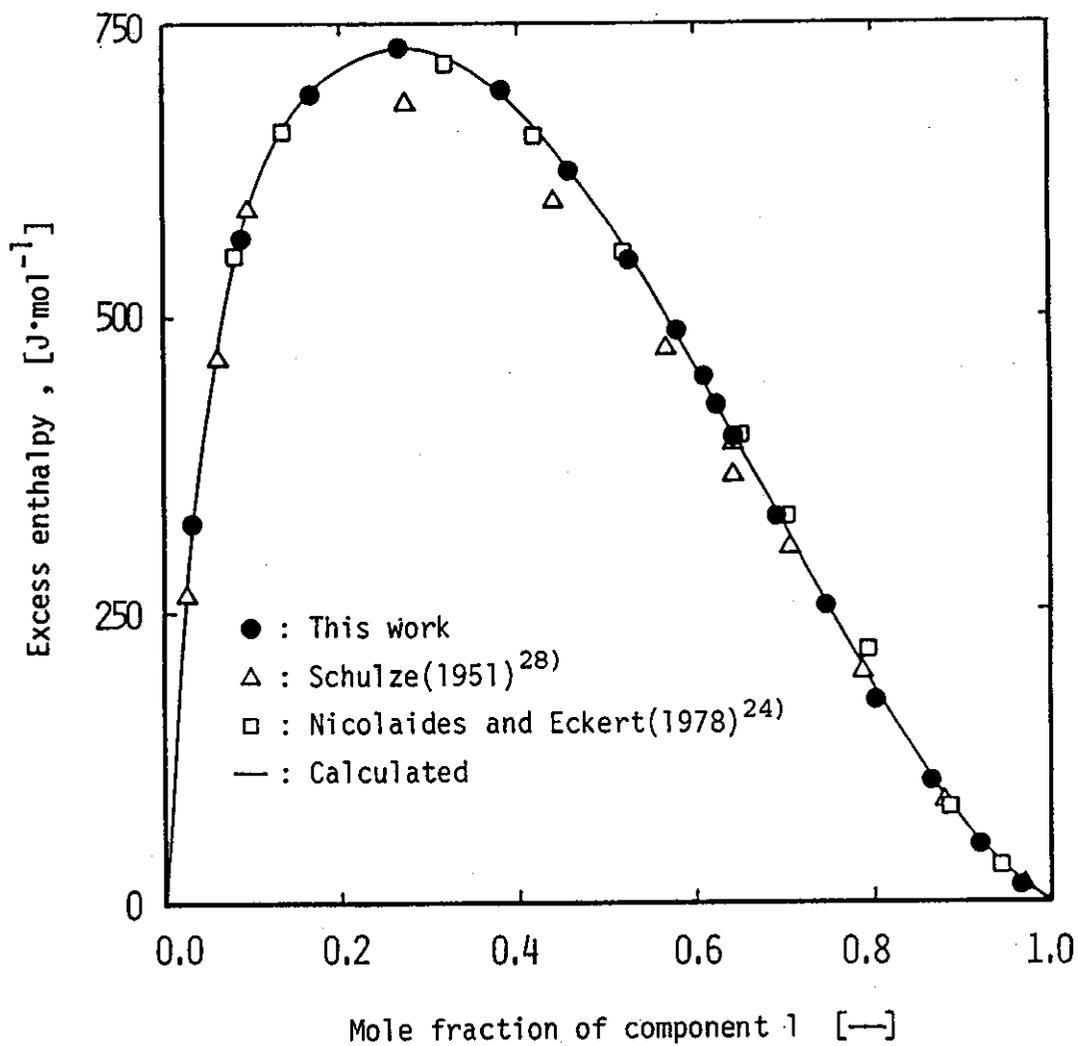


Fig. 1-8

Experimental excess enthalpies for ethanol(1)-chlorobenzene(2) at 25°C

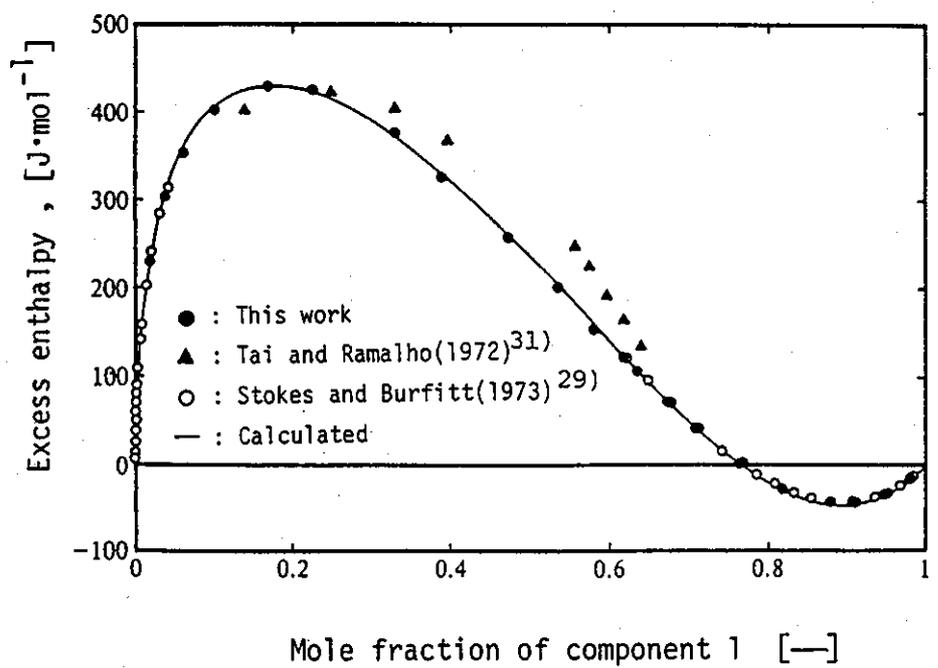


Fig. 1-9

Experimental excess enthalpies for ethanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25°C

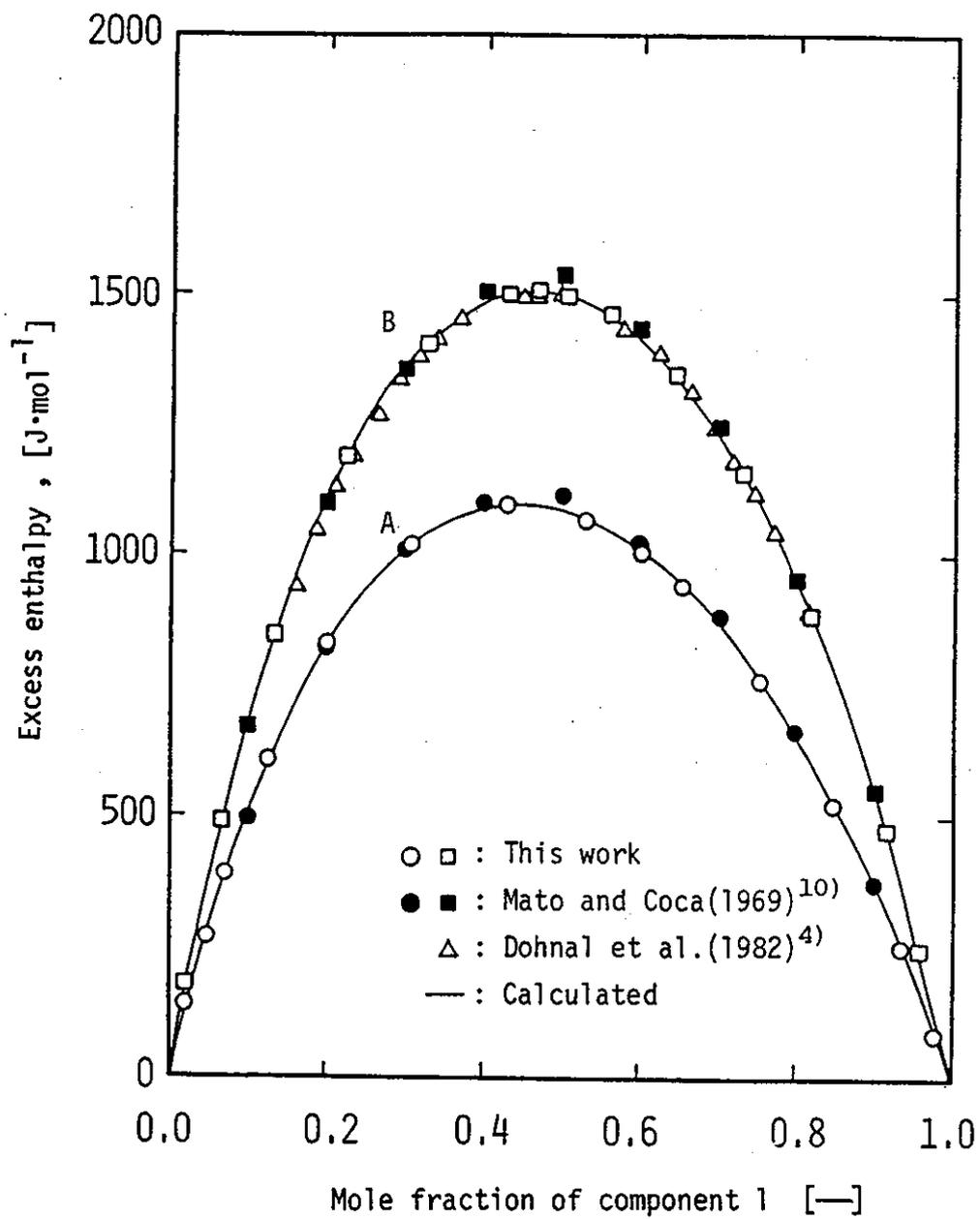


Fig. 1-10

Experimental excess enthalpies for A. methanol(1)-acetonitrile(2) and B. ethanol(1)-acetonitrile(2) at 25°C

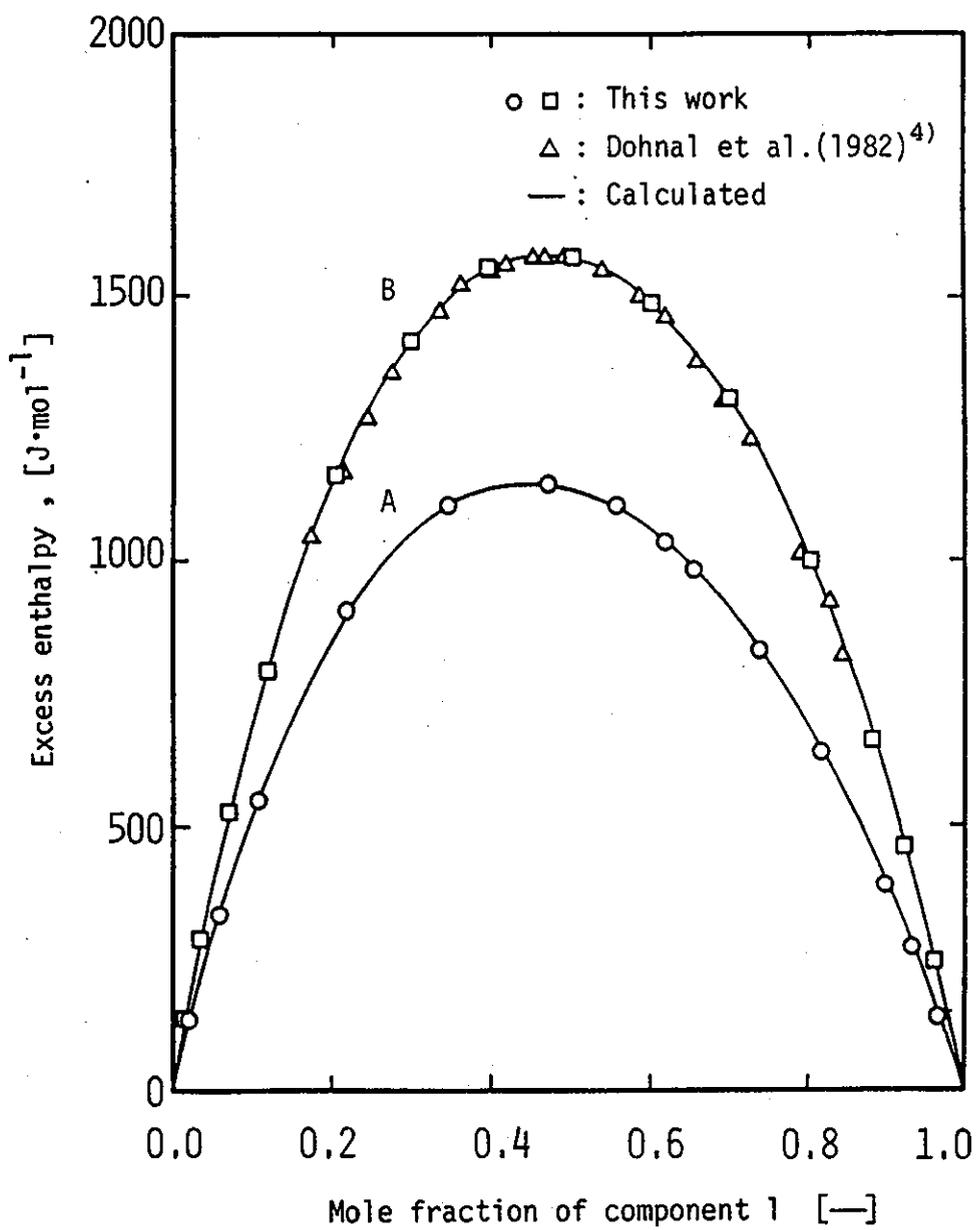


Fig. 1-11

Experimental excess enthalpies for A. methanol(1)-acetonitrile(2)
and B. ethanol(1)-acetonitrile(2) at 35°C

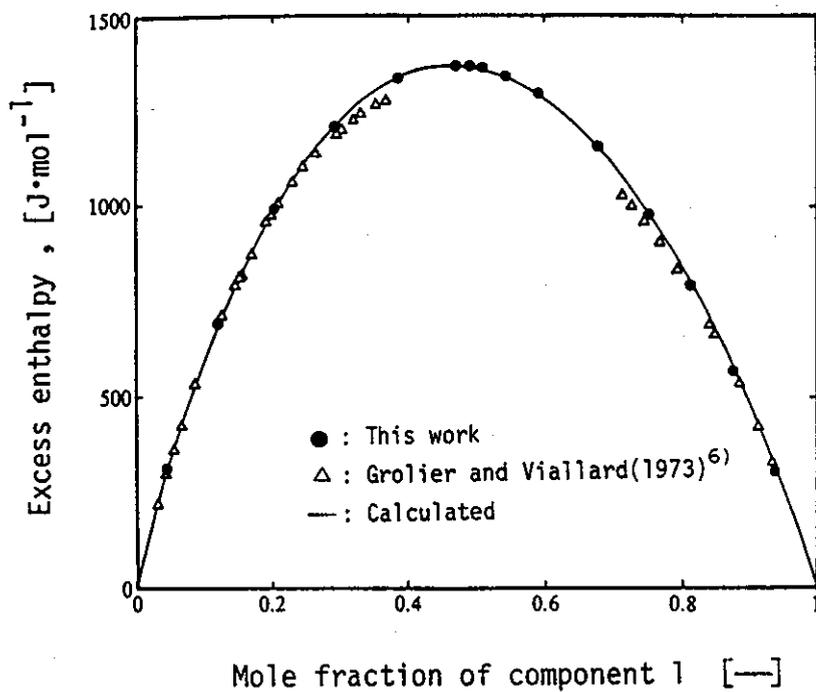


Fig. 1-12

Experimental excess enthalpies for ethyl acetate(1)-
 cyclohexane(2) at 25 °C

Table 1-3. Experimental excess enthalpies for ternary systems.

x_1	x_2	$-h^E$	x_1	x_2	$-h^E$	x_1	x_2	$-h^E$
[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]
[No. 16] Acetonitrile(1)-chloroform(2)-ethyl acetate(3) at 35°C ^a								
$x_2' = 0.2526$			$x_2' = 0.4972$			$x_2' = 0.7491$		
0.0408	0.2423	1118.9	0.0264	0.4841	1836.4	0.0542	0.7085	1505.5
0.0913	0.2296	1010.7	0.0676	0.4636	1707.5	0.1244	0.6559	1413.7
0.1464	0.2157	900.2	0.1097	0.4427	1583.2	0.2609	0.5537	1205.3
0.2009	0.2019	798.5	0.1529	0.4212	1461.0	0.3756	0.4678	1005.7
0.2580	0.1875	698.6	0.1970	0.3993	1338.3	0.4465	0.4146	877.0
0.3143	0.1732	606.4	0.2526	0.3716	1197.1	0.5057	0.3703	768.0
0.3705	0.1590	520.8	0.3085	0.3438	1059.0	0.5561	0.3325	675.1
0.4260	0.1450	442.2	0.3868	0.3049	879.5	0.6000	0.2997	594.2
0.4875	0.1295	362.3	0.4639	0.2665	716.7	0.6383	0.2709	537.4
0.5475	0.1143	291.4	0.5310	0.2332	586.6	0.6806	0.2393	462.1
0.5968	0.1019	238.9	0.5843	0.2067	491.3	0.7177	0.2115	397.5
0.6293	0.0936	207.1	0.5994	0.1992	465.8	0.7418	0.1934	356.4
0.6601	0.0859	178.5	0.6492	0.1744	383.9			
0.7178	0.0713	131.0	0.6984	0.1500	310.6			
0.7508	0.0630	107.0	0.7343	0.1321	260.9			
0.7779	0.0561	88.8	0.7662	0.1162	219.2			
0.8015	0.0502	69.2	0.7870	0.1059	193.8			
0.8222	0.0449	57.9						
[No. 17] Acetonitrile(1)-chloroform(2)-methyl acetate(3) at 35°C ^b								
$x_2' = 0.2505$			$x_2' = 0.4927$			$x_2' = 0.7426$		
0.0737	0.2321	864.2	0.0715	0.4575	1402.3	0.0395	0.7133	1337.0
0.1619	0.2099	745.7	0.1311	0.4281	1275.2	0.1039	0.6655	1288.2
0.2224	0.1948	670.3	0.1858	0.4012	1164.5	0.1871	0.6037	1206.6
0.2837	0.1794	598.6	0.2421	0.3734	1055.3	0.2641	0.5465	1115.4
0.3442	0.1643	532.0	0.3070	0.3414	935.6	0.3495	0.4831	999.0
0.3996	0.1504	473.8	0.3742	0.3083	817.6	0.4335	0.4207	872.5
0.4476	0.1385	426.3	0.4364	0.2777	713.2	0.5055	0.3672	757.4
0.4945	0.1267	381.7	0.4955	0.2486	619.4	0.5580	0.3282	670.8
0.5472	0.1134	333.7	0.5474	0.2213	540.3	0.5952	0.3006	608.9
0.5798	0.1053	305.1	0.5833	0.2053	487.9	0.6515	0.2588	516.0
0.6134	0.0969	276.8	0.6141	0.1901	444.2	0.6947	0.2267	444.7
0.6617	0.0847	237.1	0.6698	0.1627	367.7	0.7292	0.2011	388.4
0.7014	0.0748	205.5	0.7148	0.1405	308.6	0.7574	0.1802	343.0
0.7340	0.0667	180.5	0.7494	0.1235	265.1	0.7813	0.1624	305.1
0.7626	0.0595	159.1	0.7792	0.1088	228.9	0.7988	0.1494	277.7
0.7902	0.0525	138.9						

^aValues of h^E were obtained by mixing pure acetonitrile with $\{(x_2')\text{chloroform}+(1-x_2')\text{ethyl acetate}\}$.

^bValues of h^E were obtained by mixing pure acetonitrile with $\{(x_2')\text{chloroform}+(1-x_2')\text{methyl acetate}\}$.

continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]
[No. 18] Methanol(1)-benzene(2)-tetrachloromethane(3) at 25°C ^c								
$x_2' = 0.2512$			$x_2' = 0.5095$			$x_2' = 0.7508$		
0.0185	0.2466	280.9	0.0352	0.4916	428.3	0.0261	0.7312	376.3
0.0313	0.2433	357.8	0.1883	0.4135	602.3	0.1060	0.6712	610.0
0.0584	0.2366	430.0	0.3708	0.3206	545.6	0.2865	0.5357	670.7
0.1287	0.2190	489.3	0.4979	0.2558	451.4	0.3953	0.4540	622.9
0.2409	0.1907	488.8	0.5497	0.2294	405.6	0.4918	0.3816	552.4
0.3817	0.1553	422.1	0.6106	0.1984	346.7	0.5451	0.3416	504.8
0.4731	0.1324	357.3	0.6589	0.1738	298.2	0.5966	0.3028	453.6
0.5434	0.1147	299.3	0.6948	0.1555	261.6	0.6372	0.2724	410.6
0.6157	0.0965	237.6	0.6965	0.1546	259.4	0.6701	0.2476	374.2
0.6202	0.0954	233.8	0.7120	0.1467	243.1	0.6716	0.2465	372.5
0.6725	0.0823	187.3	0.7448	0.1300	210.0	0.7234	0.2076	312.9
0.7257	0.0689	141.5	0.7808	0.1117	173.8	0.7609	0.1795	268.8
0.7712	0.0575	104.9	0.8094	0.0971	145.7	0.7903	0.1574	234.2
0.8036	0.0493	80.6	0.8313	0.0859	124.7	0.8141	0.1396	206.0
0.8247	0.0440	65.6	0.8476	0.0776	109.8	0.8330	0.1254	183.6
[No. 19] Methanol(1)-chloroform(2)-acetone(3) at 25°C ^d								
$x_2' = 0.2489$			$x_2' = 0.4999$			$x_2' = 0.7503$		
0.0513	0.2361	-947.2	0.0384	0.4806	-1682.3	0.0098	0.7429	-1522.6
0.0832	0.2282	-821.4	0.1009	0.4495	-1407.8	0.0496	0.7131	-1325.0
0.1315	0.2162	-649.3	0.1742	0.4128	-1160.1	0.1178	0.6619	-1098.7
0.1906	0.2015	-470.9	0.2380	0.3810	-988.4	0.1911	0.6069	-952.0
0.2579	0.1847	-306.8	0.3165	0.3417	-816.5	0.2482	0.5641	-876.0
0.3005	0.1741	-218.5	0.4002	0.2999	-669.2	0.2989	0.5260	-825.4
0.3699	0.1568	-100.3	0.4805	0.2597	-552.6	0.3482	0.4890	-787.3
0.4306	0.1417	-18.1	0.5571	0.2214	-457.2	0.4006	0.4497	-754.5
0.5064	0.1228	57.1	0.6017	0.1991	-405.3	0.4701	0.3976	-716.5
0.5738	0.1061	102.8	0.6283	0.1858	-379.6	0.5509	0.3370	-674.8
0.6135	0.0962	119.3	0.6783	0.1608	-329.6	0.6004	0.2998	-644.3
0.6698	0.0822	132.7	0.7143	0.1428	-294.1	0.6063	0.2954	-640.0
0.7272	0.0679	134.0	0.7401	0.1300	-269.0	0.6345	0.2743	-621.1
0.7566	0.0606	131.3	0.7649	0.1175	-245.0	0.6570	0.2573	-603.3
0.7879	0.0528	124.4	0.7885	0.1057	-222.2	0.6907	0.2321	-574.0
0.8068	0.0481	118.9				0.7217	0.2088	-543.3
0.8159	0.0458	115.8				0.7436	0.1924	-518.3
						0.7702	0.1724	-484.4
						0.7920	0.1560	-453.9

^cValues of h^E were obtained by mixing pure methanol with $\{(x_2')\text{benzene}+(1-x_2')\text{tetrachloromethane}\}$.

^dValues of h^E were obtained by mixing pure methanol with $\{(x_2')\text{chloroform}+(1-x_2')\text{acetone}\}$.

continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]
[No. 20] Ethanol(1)-benzene(2)-tetrachloromethane(3) at 25°C ^e								
$x_2' = 0.2503$			$x_2' = 0.5007$			$x_2' = 0.7504$		
0.0395	0.2404	416.2	0.0305	0.4854	437.6	0.0201	0.7353	345.8
0.0774	0.2309	508.6	0.1185	0.4414	667.6	0.0763	0.6931	627.8
0.1315	0.2174	569.3	0.1607	0.4203	706.6	0.1207	0.6598	723.1
0.1947	0.2015	593.4	0.2291	0.3860	728.9	0.1720	0.6213	785.0
0.2523	0.1871	588.9	0.2995	0.3507	715.3	0.2230	0.5830	814.9
0.3321	0.1671	552.4	0.3967	0.3021	653.1	0.2861	0.5357	800.6
0.4050	0.1489	497.7	0.4662	0.2673	587.3	0.3437	0.4924	781.2
0.5404	0.1150	359.8	0.5628	0.2189	474.8	0.4331	0.4254	738.6
0.6014	0.0998	289.8	0.6123	0.1941	411.7	0.5057	0.3709	665.0
0.6432	0.0893	241.4	0.6461	0.1772	367.3	0.5691	0.3233	587.8
0.6565	0.0860	225.6	0.6805	0.1600	321.8	0.6083	0.2939	535.5
0.7011	0.0748	175.3	0.7215	0.1395	267.6	0.6293	0.2781	506.1
0.7367	0.0659	136.3	0.7555	0.1224	224.0	0.6350	0.2739	498.6
0.7713	0.0572	101.7	0.7864	0.1069	186.0	0.6855	0.2360	425.4
0.7983	0.0505	77.8	0.8098	0.0952	158.5	0.7315	0.2015	356.9
0.8212	0.0448	59.5	0.8280	0.0861	138.0	0.7656	0.1758	306.0
0.8282	0.0430	54.0	0.8447	0.0778	120.0	0.7009	0.1569	268.7
						0.8118	0.1412	238.0
						0.8288	0.1285	213.5
						0.8400	0.1201	197.6

^eValues of h^E were obtained by mixing pure ethanol with $\{(x_2')\text{benzene}+(1-x_2')\text{tetrachloromethane}\}$.

Continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]
[No. 21] Ethanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) 25°C ^f								
$x_2^j = 0.2476$			$x_2^j = 0.4983$			$x_2^j = 0.7518$		
0.0258	0.2414	1335.6	0.0221	0.4872	1497.2	0.0161	0.7397	1085.4
0.0628	0.2321	1441.3	0.0544	0.4712	1648.3	0.0529	0.7121	1275.7
0.1119	0.2199	1531.7	0.0950	0.4510	1771.7	0.0939	0.6812	1438.8
0.1764	0.2040	1569.7	0.1431	0.4270	1854.7	0.1359	0.6497	1560.6
0.2399	0.1882	1558.7	0.2099	0.3937	1891.3	0.1849	0.6128	1655.3
0.3024	0.1728	1517.7	0.2892	0.3542	1861.7	0.2579	0.5580	1721.7
0.3818	0.1531	1432.5	0.3756	0.3111	1766.7	0.3294	0.5042	1725.0
0.4767	0.1296	1294.3	0.4608	0.2687	1624.9	0.4158	0.4392	1663.3
0.5574	0.1096	1150.8	0.5385	0.2299	1461.6	0.4947	0.3799	1557.2
0.6185	0.0945	1023.4	0.5983	0.2002	1317.2	0.5697	0.3235	1418.0
0.6254	0.0928	1013.4	0.6443	0.1772	1195.1	0.6057	0.2965	1339.3
0.6714	0.0814	912.8	0.6478	0.1755	1186.1	0.6260	0.2812	1291.5
0.7178	0.0699	804.9	0.7038	0.1476	1025.6	0.6729	0.2459	1172.2
0.7652	0.0582	687.8	0.7558	0.1217	866.9	0.7245	0.2072	1026.7
0.7998	0.0496	598.3	0.7932	0.1031	747.1	0.7676	0.1748	894.0
			0.8213	0.0890	653.6	0.7969	0.1527	797.6
			0.8418	0.0788	583.6	0.8194	0.1358	720.9
			0.8700	0.0648	485.7			
			0.8893	0.0552	416.8			

^f Values of h^E were obtained by mixing pure ethanol with $\{(x_2^j)\text{ethyl acetate}+(1-x_2^j)\text{cyclohexane}\}$.

continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J mol ⁻¹]
[No. 22] 1-Propanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) 25°C ^E								
$x'_2 = 0.2491$			$x'_2 = 0.5008$			$x'_2 = 0.7532$		
0.0076	0.2472	1180.9	0.0140	0.4938	1457.5	0.0125	0.7438	1069.9
0.0362	0.2401	1352.1	0.0411	0.4802	1604.3	0.0438	0.7202	1245.8
0.0890	0.2270	1511.8	0.0766	0.4625	1738.3	0.0881	0.6868	1454.4
0.1603	0.2092	1586.8	0.1253	0.4381	1856.6	0.1386	0.6488	1620.9
0.2442	0.1883	1586.1	0.1868	0.4072	1928.3	0.1934	0.6075	1744.2
0.3402	0.1644	1505.2	0.2590	0.3711	1935.9	0.2566	0.5599	1820.1
0.4456	0.1381	1353.7	0.3386	0.3312	1880.2	0.3256	0.5079	1843.7
0.4956	0.1257	1264.4	0.4053	0.2978	1790.7	0.3961	0.4549	1816.9
0.5374	0.1153	1182.2	0.4688	0.2660	1676.8	0.4652	0.4023	1745.1
0.5629	0.1089	1131.5	0.5131	0.2438	1582.8	0.5185	0.3626	1663.2
0.5691	0.1074	1116.0	0.5508	0.2250	1494.5	0.5386	0.3475	1626.4
0.6141	0.0961	1018.5	0.5740	0.2103	1429.6	0.5573	0.3331	1588.4
0.6558	0.0857	921.2	0.6163	0.1894	1317.9	0.5845	0.3130	1531.2
0.6898	0.0773	838.7	0.6606	0.1675	1192.8	0.6341	0.2756	1411.8
0.7289	0.0675	740.8	0.6995	0.1484	1076.0	0.6822	0.2394	1279.8
0.7652	0.0585	653.0	0.7272	0.1347	989.3	0.7189	0.2117	1167.5
			0.7502	0.1233	914.7	0.7528	0.1862	1056.3
			0.7798	0.1087	816.6			
			0.7993	0.1005	749.3			
			0.8256	0.0873	657.0			
			0.8518	0.0742	563.8			
			0.8707	0.0647	494.9			

^EValues of h^E were obtained by mixing pure 1-propanol with $\{(x'_2)\text{ethyl acetate}+(1-x'_2)\text{cyclohexane}\}$.

continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J mol ⁻¹]
[No. 23] 2-Propanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) at 25°C ^h								
$x_2' = 0.2487$			$x_2' = 0.5021$			$x_2' = 0.7573$		
0.0100	0.2462	1200.2	0.0179	0.4931	1478.4	0.0161	0.7451	1085.6
0.0443	0.2376	1412.2	0.0483	0.4779	1640.5	0.0439	0.7241	1264.0
0.0947	0.2251	1582.5	0.0906	0.4566	1807.1	0.0755	0.7001	1434.9
0.1456	0.2125	1670.9	0.1423	0.4306	1933.1	0.1155	0.6698	1612.9
0.2115	0.1961	1721.5	0.2024	0.4005	2011.1	0.1611	0.6353	1758.0
0.2800	0.1790	1722.0	0.2623	0.3704	2037.7	0.2089	0.5991	1874.5
0.3548	0.1604	1676.9	0.3336	0.3346	2016.7	0.2677	0.5545	1966.1
0.4194	0.1444	1604.5	0.4092	0.2967	1943.1	0.3342	0.5042	2011.0
0.4809	0.1291	1510.9	0.4756	0.2633	1839.4	0.4026	0.4556	2005.0
0.5369	0.1152	1405.8	0.5318	0.2351	1725.7	0.4724	0.3996	1947.5
0.5781	0.1049	1317.3	0.5374	0.2323	1713.7	0.5525	0.3540	1858.1
0.5982	0.0999	1271.3	0.6156	0.1930	1515.3	0.5415	0.3472	1840.5
0.6091	0.0972	1245.2	0.6551	0.1732	1401.2	0.5548	0.3371	1817.4
0.6528	0.0863	1135.8	0.6975	0.1519	1264.0	0.5908	0.3099	1743.2
0.6946	0.0759	1023.3	0.7387	0.1312	1124.5	0.6346	0.2767	1636.1
0.7389	0.0647	802.9	0.7688	0.1161	1033.2	0.6860	0.2378	1487.7
0.7738	0.0562	789.5	0.7715	0.1147	1006.7	0.7298	0.2046	1341.4
0.8033	0.0489	696.2	0.8068	0.0970	869.4	0.7578	0.1834	1238.5
			0.8360	0.0823	751.1			
			0.8617	0.0694	643.0			
			0.8818	0.0597	558.9			

^hValues of h^E were obtained by mixing pure 2-propanol with $\{(x_2')\text{ethyl acetate}+(1-x_2')\text{cyclohexane}\}$.

continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]

[No. 24] Methanol(1)-acetonitrile(2)-benzene(2) at 25°C

$x_2' = 0.2500$			$x_2' = 0.5012$			$x_2' = 0.7496$		
0.0178	0.2455	421.0	0.0170	0.4927	553.0	0.0135	0.7395	478.3
0.0379	0.2405	549.9	0.0406	0.4808	680.4	0.0367	0.7221	609.2
0.0720	0.2320	706.8	0.0728	0.4647	818.2	0.0769	0.6920	782.5
0.1456	0.2136	894.6	0.1137	0.4442	946.4	0.1121	0.6655	901.6
0.2421	0.1895	984.5	0.1588	0.4216	1044.0	0.1708	0.6215	1040.0
0.3032	0.1742	993.0	0.2261	0.3879	1128.1	0.2359	0.5727	1140.9
0.3719	0.1570	972.3	0.3061	0.3478	1161.7	0.2897	0.5324	1185.7
0.4525	0.1369	915.4	0.3885	0.3065	1141.7	0.3677	0.4740	1203.4
0.5208	0.1198	848.3	0.4579	0.2717	1090.4	0.4540	0.4092	1166.8
0.5750	0.1062	782.3	0.5324	0.2343	1008.0	0.5179	0.3614	1109.5
0.6188	0.0953	722.0	0.5963	0.2023	917.1	0.5667	0.3248	1049.4
0.6462	0.0884	681.2	0.6385	0.1812	847.3	0.5760	0.3179	1037.5
0.6886	0.0778	613.2	0.6571	0.1719	814.3	0.6144	0.2890	979.7
0.7395	0.0651	525.6	0.7025	0.1491	728.5	0.6580	0.2564	905.3
0.7799	0.0550	451.7	0.7301	0.1353	672.8	0.7029	0.2227	818.9
0.8125	0.0469	389.6	0.7593	0.1206	616.7	0.7395	0.1952	741.0
0.8406	0.0398	334.3	0.7890	0.1057	549.9	0.7699	0.1725	671.6
0.8564	0.0359	302.8	0.8171	0.0917	484.2	0.7872	0.1595	630.2
			0.8392	0.0806	430.8			

[No. 25] Methanol(1)-acetonitrile(2)-chlorobenzene(3) at 25°C^j

$x_2' = 0.2499$			$x_2' = 0.5004$			$x_2' = 0.7502$		
0.0207	0.2447	578.5	0.0326	0.4841	765.3	0.0302	0.7276	630.8
0.0677	0.2330	808.0	0.0940	0.4534	995.6	0.0840	0.6872	852.3
0.1631	0.2091	990.9	0.1871	0.4068	1164.9	0.1485	0.6388	1028.4
0.2721	0.1819	1016.6	0.3169	0.3418	1204.3	0.2239	0.5823	1154.6
0.3873	0.1531	952.0	0.4310	0.2848	1125.2	0.3062	0.5205	1211.6
0.4858	0.1285	848.2	0.5292	0.2356	1002.3	0.3800	0.4652	1210.6
0.5807	0.1048	718.6	0.6024	0.1990	884.7	0.4603	0.4049	1163.8
0.6465	0.0883	616.1	0.6376	0.1814	821.5	0.5263	0.3554	1095.3
0.7140	0.0715	503.7	0.6694	0.1654	760.9	0.5808	0.3145	1020.7
0.7383	0.0654	459.4	0.6997	0.1503	700.2	0.6257	0.2809	946.4
0.7801	0.0549	386.1	0.7429	0.1287	609.0	0.6454	0.2660	913.5
0.8096	0.0476	334.1	0.7816	0.1093	523.2	0.6930	0.2303	822.6
0.8320	0.0420	294.7	0.8112	0.0945	455.9	0.7392	0.1957	723.5
0.8507	0.0373	261.7	0.8366	0.0818	396.9	0.7736	0.1698	644.3
0.8633	0.0342	239.7	0.8493	0.0754	366.7	0.7987	0.1510	583.2
0.8701	0.0325	227.7				0.8136	0.1397	544.8
						0.8248	0.1315	516.6

ⁱValues of h^E were obtained by mixing pure methanol with $\{(x_2')\text{acetonitrile}+(1-x_2')\text{benzene}\}$.

^jValues of h^E were obtained by mixing pure methanol with $\{(x_2')\text{acetonitrile}+(1-x_2')\text{chlorobenzene}\}$.

continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]
[No. 26] Ethanol(1)-acetonitrile(2)-benzene(3) at 25°C ^k								
$x_2' = 0.2504$			$x_2' = 0.4998$			$x_2' = 0.7500$		
0.0133	0.2471	413.7	0.0143	0.4927	556.1	0.0124	0.7407	489.6
0.0506	0.2378	684.3	0.0497	0.4750	789.4	0.0325	0.7257	640.7
0.1177	0.2210	962.9	0.1027	0.4485	1039.5	0.0654	0.7009	819.3
0.2272	0.1935	1156.1	0.1746	0.4126	1246.1	0.1026	0.6730	996.5
0.3165	0.1712	1194.5	0.2629	0.3684	1370.9	0.1470	0.6398	1162.9
0.3852	0.1540	1177.8	0.3394	0.3302	1402.6	0.1963	0.6028	1298.8
0.4497	0.1378	1132.9	0.4133	0.2933	1382.9	0.2368	0.5724	1380.2
0.5208	0.1200	1054.6	0.4716	0.2641	1337.8	0.2678	0.5492	1426.6
0.5703	0.1076	985.5	0.5270	0.2364	1273.5	0.2999	0.5251	1461.8
0.5943	0.1016	947.8	0.5529	0.2235	1236.6	0.3330	0.5002	1486.0
0.6315	0.0923	883.9	0.5929	0.2035	1171.4	0.3795	0.4654	1500.3
0.6839	0.0792	783.8	0.6395	0.1802	1083.8	0.4110	0.4417	1498.9
0.7305	0.0675	685.8	0.6775	0.1612	1002.7	0.4613	0.4040	1474.8
0.7644	0.0590	609.9	0.7107	0.1446	925.3	0.5094	0.3680	1436.4
0.7936	0.0517	541.4	0.7472	0.1263	833.2	0.5216	0.3588	1422.5
0.8156	0.0462	488.1	0.7739	0.1130	761.5	0.5634	0.3275	1370.2
			0.7903	0.1048	715.5	0.5937	0.3047	1323.9
						0.6233	0.2825	1272.0
						0.6528	0.2604	1213.8
						0.6817	0.2388	1150.3
						0.7135	0.2149	1073.4
						0.7197	0.2102	1057.4
						0.7472	0.1896	983.8
						0.7582	0.1814	952.4

^kValues of h^E were obtained by mixing pure ethanol with $\{(x_2')\text{acetonitrile}+(1-x_2')\text{benzene}\}$.

continued

x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E	x_1	x_2	h^E
[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]	[—]	[—]	[J·mol ⁻¹]
[No. 27] Ethanol(1)-acetonitrile(2)-chlorobenzene(3) at 25°C ¹								
$x_2' = 0.2500$			$x_2' = 0.5003$			$x_2' = 0.7499$		
0.0256	0.2436	629.1	0.0302	0.4852	785.7	0.0252	0.7310	642.1
0.0795	0.2301	919.2	0.0771	0.4618	1031.9	0.0738	0.6945	916.8
0.1628	0.2093	1115.2	0.1509	0.4248	1262.5	0.1347	0.6489	1158.2
0.2571	0.1858	1180.6	0.2487	0.3759	1394.1	0.2249	0.5812	1372.5
0.3682	0.1580	1144.6	0.3197	0.3404	1411.0	0.3146	0.5140	1470.7
0.4491	0.1377	1067.4	0.3998	0.3003	1376.0	0.4003	0.4497	1482.4
0.5237	0.1191	967.0	0.4777	0.2613	1296.0	0.4756	0.3932	1439.9
0.5798	0.1051	876.3	0.5531	0.2236	1184.0	0.5317	0.3511	1380.3
0.6095	0.0976	823.1	0.5859	0.2072	1124.7	0.5766	0.3175	1314.7
0.6431	0.0892	751.4	0.6074	0.1964	1083.5	0.5938	0.3046	1287.0
0.6883	0.0779	657.1	0.6501	0.1751	994.8	0.6481	0.2639	1181.2
0.7313	0.0672	566.3	0.6927	0.1537	897.5	0.6870	0.2347	1094.8
0.7660	0.0585	493.1	0.7338	0.1332	796.3	0.7266	0.2050	998.7
0.7949	0.0513	431.9	0.7647	0.1177	715.5	0.7591	0.1807	909.7
0.8164	0.0459	386.4	0.7905	0.1048	645.6	0.7842	0.1618	835.3
0.8275	0.0431	363.0	0.8079	0.0961	596.3	0.7927	0.1554	808.8

¹Values of h^E were obtained by mixing pure ethanol with $\{(x_2')\text{acetonitrile} + (1-x_2')\text{chlorobenzene}\}$.

次式を使ってスムーズ化された。

$$h_{123}^E = h_{12}^E + h_{13}^E + h_{23}^E + x_1 x_2 x_3 \Delta_{123} \quad (1-7)$$

ここで、 h_{12}^E 、 h_{13}^E 、 h_{23}^E は、3成分系溶液を構成する2成分系溶液の混合熱で、3成分系における組成とTable 1-3に掲げられているパラメータを用いてEq.(1-5)から計算される。ただし、メタノール(1) - ベンゼン(2)系とエタノール(1) - ベンゼン(2)系に関してはMrazekとVan Ness¹¹⁾により実測され、Eq.(1-8)によって相関されている。Table 1-2(b)に相関式のパラメータを示した。

$$h_{12}^E = \frac{10^4 x_1 x_2}{\sum_{i=1}^n A'_i (x_1 - x_2)^{i-1}} \quad (1-8)$$

Eq.(1-7)中の3成分系データのスムーズ化のために追加されたパラメータ $B_1 \sim B_9$ は3成分系における組成を用いて次式で与えられ、3成分系混合熱データから最小二乗法を用いて決定された。

$$\begin{aligned} \Delta_{123}/RT = & B_1 - B_2 x_1 - B_3 x_2 - B_4 x_1^2 - B_5 x_2^2 - B_6 x_1 x_2 \\ & - B_7 x_1^3 - B_8 x_2^3 - B_9 x_1^2 x_2 \end{aligned} \quad (1-9)$$

ただし、メタノール-ベンゼン-四塩化炭素系およびエタノール-ベンゼン-四塩化炭素系に関しては、混合熱がアルコールの希薄部分に偏曲しているため、Eq.(1-9)では相関できなかつた。そこで、これらの系に限って、Eq.(1-10)によりスムーズ化した。

$$\Delta_{123}/RT = \frac{\sum_{i=1}^n B_i (1 - 2x_1)^{i-1}}{1 - l(1 - 2x_1)} \quad (1-10)$$

Table 1-4 に、Eq.(1-9)およびEq.(1-10)中のパラメータの値と標準偏差を示した。Figs. 1-13~1-16には、Eq.(1-7)により計算された等エンタルピー線図を4つの系についてのみ示した。メタノール-クロロホルム-アセトン系の混合熱は吸熱、発熱の部分が存在した複雑な曲面になっていることを図から知ることができる。等エンタルピー線図から、本研究で測定した混合熱において吸熱の最大

Table 1-4 Coefficients of Eqs.(1-9),(1-10) and standard deviations

System	1	Temp. [°C]	B ₁	B ₄	B ₇	l	Standard deviation [J·mol ⁻¹]
	2		B ₂	B ₅	B ₈		
	3		B ₃ [—]	B ₆ [—]	B ₉ [—]	[—]	
Acetonitrile- chloroform- ethyl acetate		35	2.8017	-2.5140			4.0
			3.3289	-4.8706			
			5.1476	-7.5227			
Acetonitrile- chloroform- methyl acetate		35	0.9669	-0.6460			2.5
			0.0236	5.9127			
			-4.6954	1.8132			
Methanol- benzene- tetrachloromethane		25	1.2541	0.1811		0.9475	6.6
			-0.3988	0.0145			
			0.5713				
Methanol- chloroform- acetone		25	5.0816	4.5085	-2.5960		11.2
			-1.8120	-85.2967	66.1970		
			36.0952	15.7927			
Ethanol- benzene- tetrachloromethane		25	1.7445	-1.5830		0.9442	6.7
			-0.7396	1.4330			
			0.8529				
Ethanol- ethyl acetate- cyclohexane		25	18.6432	-174.3727	95.2314		20.0
			97.8738	64.4918	-66.8938		
			5.1867	-122.2402	141.6955		
1-Propanol- ethyl acetate- cyclohexane		25	16.1518	-123.3684	65.6668		13.9
			72.2868	32.1540	-37.9141		
			9.6072	-73.7800	72.0037		
2-Propanol- ethyl acetate- cyclohexane		25	18.7402	-158.1244	101.2761		12.4
			83.0621	-5.9769	-18.4769		
			30.8709	-95.2383	103.9213		
Methanol- acetonitrile- benzene		25	9.0417	-59.0197	28.4109		5.1
			38.4109	16.4077	-18.0337		
			3.6644	-36.9350	35.6508		
Methanol- acetonitrile- chlorobenzene		25	11.7070	-97.1229	49.6718		8.7
			56.8692	31.6511	-32.5468		
			4.1123	-66.1805	78.0587		
Ethanol- acetonitrile- benzene		25	11.1056	-92.7566	49.5652		5.7
			53.7053	24.0925	-25.2383		
			4.6385	-55.2985	66.3208		
Ethanol- acetonitrile- chlorobenzene		25	11.3568	-92.3285	49.0254		6.4
			52.8649	31.5321	-31.6533		
			2.9098	-57.6831	77.4061		

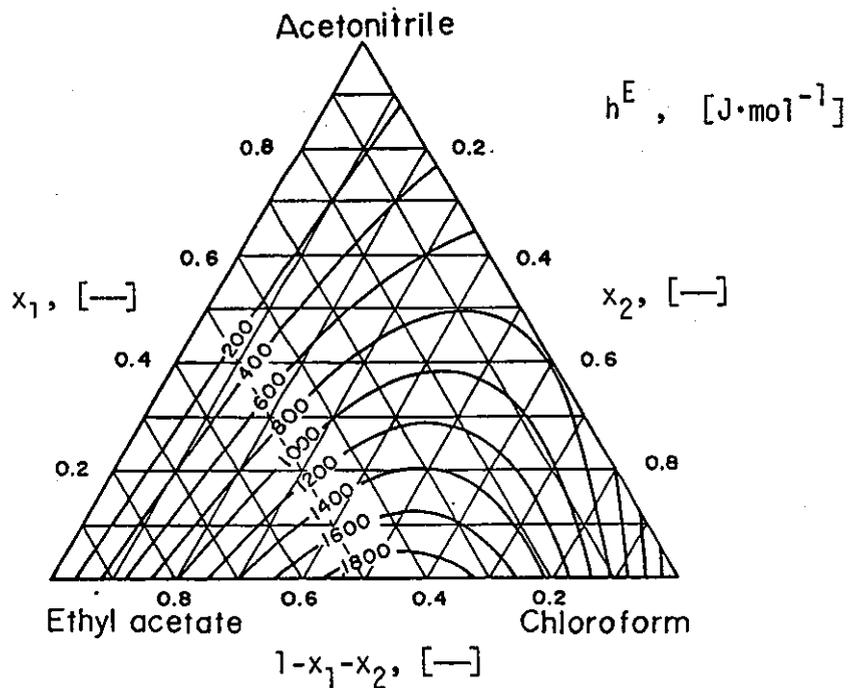


Fig. 1-13

Curves of constant excess enthalpies for acetonitrile(1)-chloroform(2)-ethyl acetate(3) at 35°C

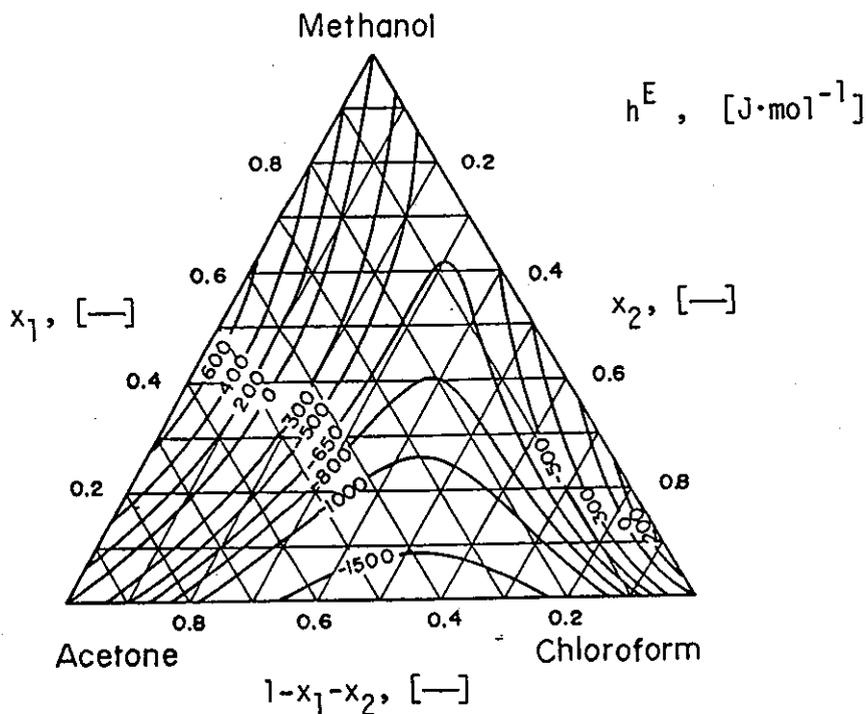


Fig. 1-14

Curves of constant excess enthalpies for methanol(1)-chloroform(2)-acetone(3) at 25°C

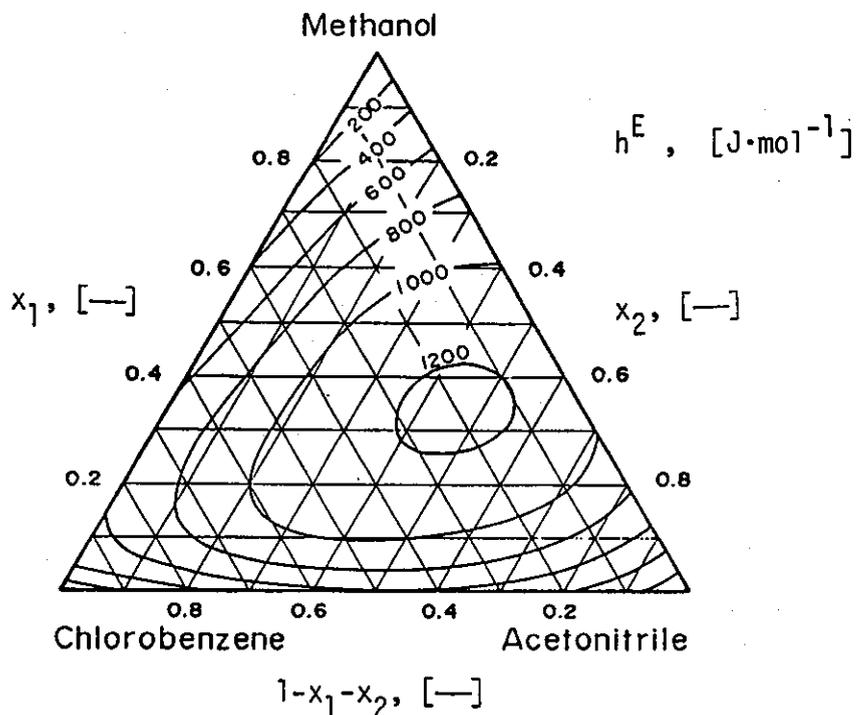


Fig. 1-15

Curves of constant excess enthalpies for methanol(1)-acetonitrile(2)-chlorobenzene(3) at 25°C

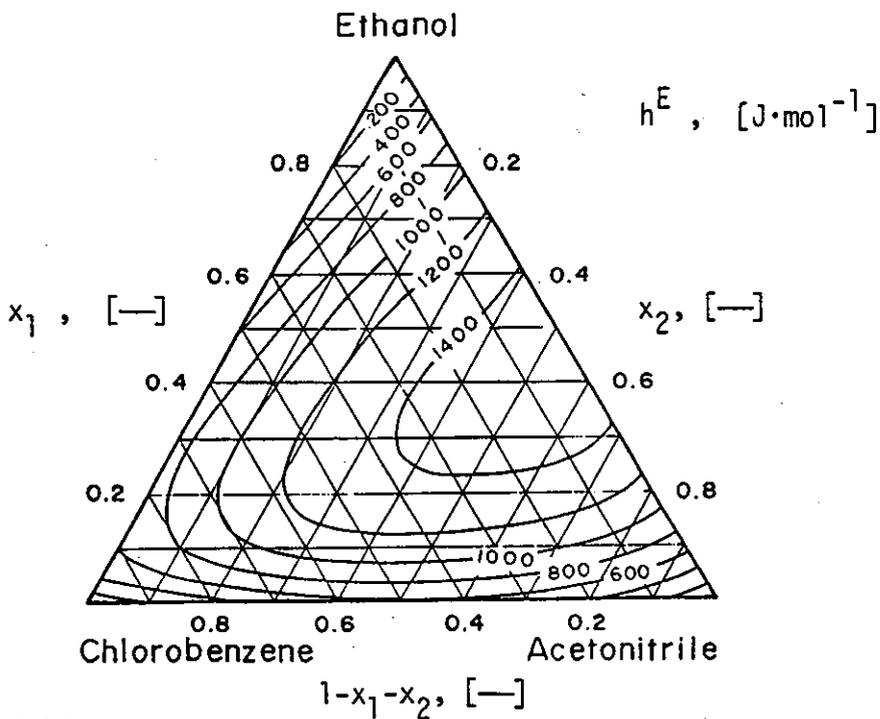


Fig. 1-16

Curves of constant excess enthalpies for ethanol(1)-acetonitrile(2)-chlorobenzene(3) at 25°C

値が3成分系溶液の内に存在する系は、メタノール-ベンゼン-四塩化炭素系、エタノール-ベンゼン-四塩化炭素系、エタノール-酢酸エチル-シクロヘキサン系、1-プロパノール-酢酸エチル-シクロヘキサン系、2-プロパノール-酢酸エチル-シクロヘキサン系、メタノール-アセトニトリル-ベンゼン系、メタノール-アセトニトリル-クロロベンゼン系の7系であった。

1-7 結言

混合熱を測定する装置は、従来から測定の条件や混合熱の精度について改良されて来ており、本研究で使用した等温連続希釈型カロリメータは、比較的短時間で、精度良く、混合熱を測定できるものである。本研究では、このカロリメータを用いて、自己会合成分であるアルコールおよびアセトニトリルを含む13系の2成分溶液、12系の3成分溶液の混合熱を25°Cあるいは35°Cにおいて測定した。本章で得られた混合熱データは、第2章以後の混合熱の解析に用いられる。また、得られた混合熱データには吸熱する系、発熱する系、あるいは、吸熱、発熱両方する系が含まれており、溶液モデルを検討する上で重要なデータになると思われる。

1 - 8 使用記号と参考文献

Nomenclature

A_i	= coefficients of Eq.(1-5)	$[J \cdot mol^{-1}]$
A'_i	= coefficients of Eq.(1-8)	$[J^{-1} \cdot mol]$
B_i	= coefficients of Eqs.(1-9),(1-10)	[—]
h^E	= heats of mixing, excess enthalpy	$[J \cdot mol^{-1}]$
I	= electric current	[A]
k	= coefficient of Eq.(1-5)	[—]
l	= coefficient of Eq.(1-10)	[—]
m	= number of experimental data points	[—]
n	= number of parameters	[—]
n_t	= number of total moles	[mol]
Q	= heat	[J]
R	= gas constant	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
r	= resistance	$[\Omega]$
T	= absolute temperature	[K]
t	= time	[s]
x	= mole fraction	[—]
x'	= initial mole fraction of pseudo-binary mixture	[—]

Greek letters

Δ_{123}	= function defined by Eqs.(1-9),(1-10)	$[J \cdot mol^{-1}]$
σh^E	= $h^E_{exptl} - h^E_{calcd}$	$[J \cdot mol^{-1}]$
σh^E	= standard deviation	$[J \cdot mol^{-1}]$

Subscripts

A,B,C, = points shown in Fig. 1-3
D,E,F

calcd = calculated

exptl = experimental

I,J = components

1,2,3 = components

12,13, = binary systems
23

123 = ternary system

Literature cited

- 1) Coca Prados, J. : Acta Salmanticensia, Cienc., 33,7(1967-68).
- 2) Coomber, B.A. and C.I.A. Wormald : J.Chem.Thermodyn., 8,793(1976).
- 3) Dacre, B. and G.C. Benson : Can.J.Chem., 41,278(1963).
- 4) Dohnal, V., F. Vesely, R. Holub and J. Pick : Collect.Czech.Chem. Commun., 48,3177(1982).
- 5) Grolier, J.P.E. and A. Viallard : Int.Data Ser., A,20(1973).
- 6) Grolier, J.P.E. and A. Viallard : Int.Data Ser., A,111(1973).
- 7) Grolier, J.P.E. and A. Viallard : Int.Data Ser., A,113(1973).
- 8) Hirobe, H. : J.Fac.Sci.Tokyo, 1,155(1926).
- 9) Klaus, R.L. and H.C. Van Ness : AIChE J., 13,1132(1967).
- 10) Mato, F. and J. Coca : An.Quim., B65,1(1969).
- 11) Mrazek, R.V. and H.C. Van Ness : AIChE J., 7,190(1961).
- 12) Murakami, S. and G.C. Benson : J.Chem.Thermodyn., 1,559(1969).
- 13) Nagata, I., K. Fujiwara and Y. Ogasawara : J.Chem.Thermodyn., 10,1201(1978).
- 14) Nagata, I. and K. Kazuma : J.Chem.Eng.Data, 22,79,(1977).
- 15) Nagata, I., T. Ohta and S. Nakagawa : J.Chem.Eng.Japan, 9,276(1976).
- 16) Nagata, I. and K. Tamura : Fluid Phase Equilibria, 15,67(1983).
- 17) Nagata, I. and K. Tamura : Fluid Phase Equilibria, 24,289(1985).
- 18) Nagata, I. and K. Tamura : J.Chem.Thermodyn., 15,721(1983).
- 19) Nagata, I. and K. Tamura : J.Chem.Thermodyn., 16,975(1984).
- 20) Nagata, I. and K. Tamura : J.Chem.Thermodyn., 17,747(1985).
- 21) Nagata, I. and K. Tamura : J.Chem.Thermodyn., 18,39(1986).
- 22) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Thermochim.Acta, 47,315(1981).
- 23) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Fluid Phase Equilibria, 8,75(1982).

- 24) Nicolaidis, G.L. and C.A. Eckert : J. Chem. Eng. Data, 22, 152 (1978).
- 25) Ohta, T., H. Asano and I. Nagata : Fluid Phase Equilibria, 4, 105 (1980).
- 26) Ramalho, R.S. and M. Ruel : Can. J. Chem. Eng., 46, 467 (1968).
- 27) Riddick, J.A. and W.B. Bunger : "Organic Solvents", 3rd. ed., Wiley-Interscience, NY, 1970.
- 28) Schulze, W. : Z. Phys. Chem. (Leipzig), 197, 105 (1951)
- 29) Stokes, R.H. and C. Burfitt : J. Chem. Thermodyn., 5, 623 (1973).
- 30) Stokes, R.H., K.N. Marsh and R.P. Tomlins : J. Chem. Thermodyn., 1, 211 (1969).
- 31) Tai, T.B., R.S. Ramalho and S. Kaliaguine : Can. J. Chem. Eng., 50, 7711 (1972).
- 32) Tanaka, R., P.J. D'arcy and G.C. Benson : Thermochim. Acta, 11, 163 (1975).
- 33) Tanaka, R., S. Murakami and R. Fujishiro : Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2107 (1972).
- 34) Touhara, H., M. Ikeda, K. Nakanishi and N. Watanabe : J. Chem. Thermodyn., 7, 887 (1975).

第2章

アセトニトリルを含む溶液の混合熱

2-1 緒言

アセトニトリルは、分子中のニトリル基（CN基）に双極子を持っている物質である。Saun²³⁾は、このCN基のためアセトニトリルが自己会合性を持っていると報告している。それゆえ、アセトニトリルを含む溶液の性質は理想溶液の挙動とは大きく異なっている。LorimerとJones⁷⁾はアセトニトリルを含む2成分系溶液の熱力学的特性値を説明するために、アセトニトリルに関してアセトニトリルの自己会合と、アセトニトリルと極性成分間の錯体形成を考慮した会合溶液モデルを提出した。そして、この会合溶液モデルを用いてアセトニトリルを含む2成分系溶液の過剰Gibbs自由エネルギー、過剰エンタルピー、過剰体積の3つの熱力学的特性値を解析した。しかしながら、アセトニトリル-四塩化炭素系溶液の混合熱については良い結果が得られていなかった。さらに、この会合溶液モデルを相分離混合物の相互溶解度データ（例えばアセトニトリル-n-ヘプタン系溶液）に適用する場合については不十分であると考えられる。

そこで、本研究ではこれらの問題点を改善し、さらに、2成分系データから3成分系データを精度良く表わすことのできる会合溶液モデルを提出するために、LorimerとJonesの解析を基にして、LorimerとJonesの会合溶液モデル中で使われた会合後の分子間相互作用を表わす式を、Scatchard-Hildebrand式からNRTL式²²⁾に替えた。そして、この新しい会合溶液モデルを、アセトニトリルを含む2成分系溶液の混合熱、さらには、アセトニトリルに極性成分2つを含む3成分系溶液の混合熱に対して適用し、計算値と実測値を比較することにより会合溶液モデルの適用性を検討する。

解析に用いる混合熱データは、第1章で得られた混合熱と文献から利用できる混合熱である。

2-2 会合溶液モデルに基づいた混合熱表現式

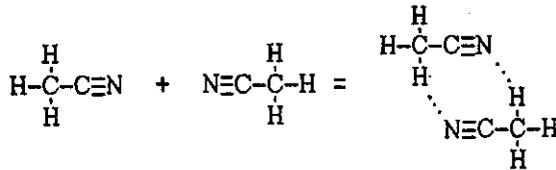
2-2-1 2成分系溶液の混合熱表現式

本研究で取り扱う2成分系溶液について以下に場合分けして示す。

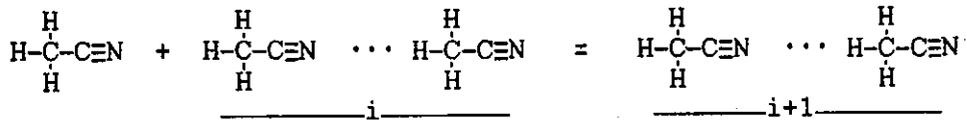
アセトニトリルを含む溶液

LorimerとJones⁷⁾に従うと、アセトニトリルを含む溶液については、アセトニトリルの自己会合は環状ダイマーと鎖状ポリマーの2種類の会合を仮定することができる。すなわち、アセトニトリルのCN基の頭-頭付加により環状ダイマーが、また、頭-尾付加により鎖状ポリマーが形成される。アセトニトリルをAで表わすと、次の会合様式で示される。

$$A_1 + A_1 = A_2, \quad K'_A = x_{A_2(\text{cyclic})}/x_{A_1}^2 \quad (2-1)$$

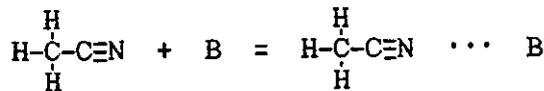


$$A_1 + A_i = A_{i+1}, \quad K_A = x_{A_{i+1}}/x_{A_i}x_{A_1}, \quad (i \geq 1) \quad (2-2)$$



アセトニトリルと極性成分間の電荷移動による²⁴⁾錯体形成には、核磁気共鳴(NMR)スペクトルデータの解析結果^{2,6)}を基にすると、1:1の異種分子間会合が仮定できる。

$$A_1 + B_1 = A_1B_1, \quad K_{AB} = x_{A_1B_1}/x_{A_1}x_{B_1} \quad (2-3)$$



これらの自己会合の平衡定数、異種分子間会合の平衡定数は、溶液中の分子種のモル分率を用いて定義される。また、平衡定数の温度依存性は、van't Hoffの式に従うものとした。

$$\frac{\partial \ln K'_A}{\partial (1/T)} = -h'_A/R, \quad \frac{\partial \ln K_A}{\partial (1/T)} = -h_A/R, \quad \frac{\partial \ln K_{AB}}{\partial (1/T)} = -h_{AB}/R \quad (2-4)$$

溶液の非理想性が会合による化学的寄与とそれ以外の物理的相互作用による物理的寄与の2つの寄与の和で表わされるものと仮定すると，混合熱は次式で表わされる。

$$h^E = h_{\text{chem}}^E + h_{\text{phys}}^E \quad (2-5)$$

混合熱の化学的寄与による項は，混合後，会合した分子種を含む溶液のもつエンタルピーから混合前の純アセトニトリル状態におけるエンタルピーを差し引くことにより定義される。

$$h_{\text{chem}}^E = h_f - x_A h_f^* \quad (2-6)$$

混合後における溶液のもつエンタルピーは，分子種のモル数と形成エンタルピーの積で次のように表わされる。

$$h_f = \{h'_A n_{A_2}(\text{cyclic}) + h_A \sum_{i=1}^{\infty} (i-1)n_{A_i} + h_{AB} n_{A_1 B_1}\} / (n_A + n_B) \quad (2-7)$$

ここで， h'_A はアセトニトリルダイマー形成時の形成エンタルピー， h_A は鎖状ポリマー形成時の形成エンタルピーである。 h_{AB} はアセトニトリルの鎖状ポリマーと異種分子間の錯体形成エンタルピーである。 n_A ， n_B は，成分A，Bのモル数で分子種のモル数の和により次のように与えられる。

$$n_A = 2n_{A_2}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i} + n_{A_1 B_1} \quad (2-8)$$

$$n_B = n_{B_1} + n_{A_1 B_1}$$

平衡定数と成分のモノマーのモル分率を用いて整理すると，Eq.(2-7)は次式となる。

$$h_f = \{h'_A K'_A x_{A_1}^2 + \frac{h_A K_A x_{A_1}^2}{(1-K_A x_{A_1})^2} + h_{AB} K_{AB} x_{A_1} x_{B_1}\} / S \quad (2-9)$$

ここで，式中のSは化学量論的和であり，次式で示される。

$$S = 2K'_A x_{A_1}^2 + \frac{x_{A_1}}{(1-K_A x_{A_1})^2} + 2K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + x_{B_1} \quad (2-10)$$

混合前の純アセトニトリルのもつエンタルピーも同様に表わされる。

$$\begin{aligned}
 h_f^* &= \{h_{A_2}^* n_{A_2}^* (\text{cyclic}) + h_A \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) n_{A_i}^*\} / n_A^* \\
 &= \{h_{A_2}^* x_{A_1}^{*2} + \frac{h_A K_{A_1} x_{A_1}^{*2}}{(1-K_{A_1} x_{A_1}^*)^2}\} / S^* \quad (2-11)
 \end{aligned}$$

式中の S^* は純アセトニトリル状態の S の値であり、純アセトニトリル状態においては Eq. (2-10) が Eq. (2-12) になる。

$$S^* = 2K_{A_1} x_{A_1}^{*2} + \frac{x_{A_1}^*}{(1-K_{A_1} x_{A_1}^*)^2} \quad (2-12)$$

最終的に整理すると、混合熱の化学的寄与は次式となる。

$$\begin{aligned}
 h_{\text{chem}}^E &= \{h_{A_2}^* K_{A_1} x_{A_1}^{*2} + \frac{h_A K_{A_1} x_{A_1}^{*2}}{(1-K_{A_1} x_{A_1}^*)^2} + h_{AB} K_{AB} x_{A_1} x_{B_1}\} / S \\
 &\quad - x_A \{h_{A_2}^* K_{A_1} x_{A_1}^{*2} + \frac{h_A K_{A_1} x_{A_1}^{*2}}{(1-K_{A_1} x_{A_1}^*)^2}\} / S^* \quad (2-13)
 \end{aligned}$$

Eq. (2-13) 中の各分子種のモノマーのモル分率は、平衡定数と溶液成分の見掛けのモル分率により次のように関係づけられている。

$$\begin{aligned}
 x_A &= n_A / (n_A + n_B) \\
 &= \{2K_{A_1} x_{A_1}^{*2} + \frac{x_{A_1}^*}{(1-K_{A_1} x_{A_1}^*)^2} + K_{AB} x_{A_1} x_{B_1}\} / S \quad (2-14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_B &= n_B / (n_A + n_B) \\
 &= \{K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + x_{B_1}\} / S \quad (2-15)
 \end{aligned}$$

ここで、 S は化学量論的和で Eq. (2-10) により与えられる。

また、溶液に含まれているすべての分子種のモル分率の総和は、1 にならなければならない。

$$\begin{aligned}
 & x_{A_2(\text{cyclic})} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} + x_{A_1 B_1} + x_{B_1} \\
 & = K'_A x_{A_1}^2 + \frac{x_{A_1}}{(1 - K'_A x_{A_1})} + K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + x_{B_1} = 1 \quad (2-16)
 \end{aligned}$$

したがって、平衡定数と溶液成分の見掛けのモル分率が与えられれば、Eqs. (2-14), (2-15)とEq. (2-16)を連立して解くことによりモノマーのモル分率を得ることができる。混合前の純アセトニトリル状態でのモノマーのモル分率は、次式から得られる。

$$x_{A_2}^*(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i}^* = K'_A x_{A_1}^{*2} + \frac{x_{A_1}^*}{(1 - K'_A x_{A_1}^*)} = 1 \quad (2-17)$$

一方、混合熱の物理的寄与は、会合前より比較的弱い分子間相互作用により生ずるものと考えられる。しかしながら、本研究で取り扱った極性の強い成分については、LorimerとJonesの結果から明らかなように、会合した後の成分間の相互作用がScatchard-Hildebrand型の式では十分でないと考えられる。したがって本研究では、会合した後の成分間の相互作用が、簡単な関数型であるScatchard-Hildebrand式よりも柔軟性を持ち、さらに、2成分系から3成分系に容易に展開可能であるRenonとPrausnitz²²⁾のNRTL式で表わすことができるものとした。

NRTL式は、局所組成の考えを用いた式であり、エネルギーパラメータ($g_{BA} - g_{AA}$)と($g_{AB} - g_{BB}$)さらに α_{BA} ($= \alpha_{AB}$)の3つのパラメータを持った式である。このうち α_{AB} はRenonとPrausnitz²²⁾により溶液の種類から4通りに分類され0.2, 0.3, 0.4, 0.47のいずれかの値をもちいれれば良いとされている。本研究では、会合後の成分間の相互作用は化学的寄与に比べ小さいと考えられるため、RenonとPrausnitzの分類に従って、 α_{AB} の値をここで扱ったすべての系について0.3に固定した。混合熱は、Gibbs-Helmholtzの関係から g^E/T を温度の逆数で偏微分することで得られる。

$$\begin{aligned}
 h_{\text{phys}}^E = R x_A x_B \left[\frac{\tau'_{BA} G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} + \frac{\tau'_{AB} G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} \right. \\
 \left. - \alpha_{AB} \left(\frac{x_A \tau'_{BA} G_{BA} \tau_{BA}}{(x_A + x_B G_{BA})^2} + \frac{x_B \tau'_{AB} G_{AB} \tau_{AB}}{(x_B + x_A G_{AB})^2} \right) \right] \quad (2-18)
 \end{aligned}$$

ここで、

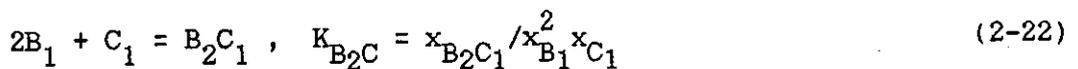
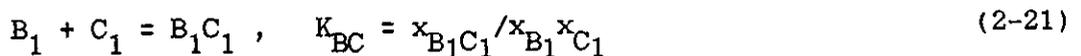
$$\begin{aligned} \tau_{BA} &= (g_{BA} - g_{AA})/RT, & \tau_{AB} &= (g_{AB} - g_{BB})/RT \\ G_{BA} &= \exp(-\alpha_{BA} \tau_{BA}), & G_{AB} &= \exp(-\alpha_{AB} \tau_{AB}) \\ \tau'_{BA} &= \frac{\partial \tau_{BA}}{\partial (1/T)}, & \tau'_{AB} &= \frac{\partial \tau_{AB}}{\partial (1/T)} \end{aligned} \quad (2-19)$$

である。エネルギーパラメータ $(g_{BA} - g_{AA})$, $(g_{AB} - g_{BB})$ は温度に依存すると仮定し、パラメータ C, D を用いて温度の一次関数で与えられる。

$$\begin{aligned} g_{BA} - g_{AA} &= C_{BA} + D_{BA}(T - 273.15) \\ g_{AB} - g_{BB} &= C_{AB} + D_{AB}(T - 273.15) \end{aligned} \quad (2-20)$$

クロロホルム-アセトン系、クロロホルム-酢酸エチル、酢酸メチル系溶液

クロロホルム(B)-アセトン(C)系、クロロホルム(B)-酢酸メチル(C)系、クロロホルム(B)-酢酸エチル(C)系の3つの溶液に対しては、2つの錯体形成を考えた理想混合溶液モデルを適用し解析を行った。これらの系は、すでにKearn⁴⁾やApelblat¹⁾およびOhta¹⁸⁾により、2つの錯体形成を考えた化学的寄与だけで理想溶液からの偏奇を説明できることが示されている。2種類の異種分子間錯体の形成は次のようにモデル化され表わされる。



物質収支式により、溶液成分のモル分率は溶液中の分子種の真のモル分率と関連づけられ、平衡定数を用いて整理すると次式となる。

$$x_B = \frac{(1+K_{BC})x_{B_1} + K_{B_2C}x_{B_1}^2(2-x_{B_1})}{1 + K_{BC}x_{B_1}(2-x_{B_1}) + K_{B_2C}x_{B_1}^2(3-2x_{B_1})} \quad (2-23)$$

$$x_{B_1} + K_{BC}x_{B_1}x_{C_1} + K_{B_2C}x_{B_1}^2x_{C_1} + x_{C_1} = 1 \quad (2-24)$$

混合熱は錯体形成エンタルピーと成分モノマーのモル分率を用いて表わされる。

$$h^E = \frac{x_{B_1} x_{C_1} (h_{BC} K_{BC} + h_{B_2 C} K_{B_2 C} x_{B_1})}{x_{B_1} + 2K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + 3K_{B_2 C} x_{B_1}^2 x_{C_1} + x_{C_1}} \quad (2-25)$$

ここで、モノマーのモル分率は、Eqs. (2-23), (2-24) を解くことから得られる。

ベンゼン-四塩化炭素系，クロロホルム-ベンゼン系溶液

ベンゼン(B)-四塩化炭素(C)系溶液については、McGlashanらの研究に基づいて、また、クロロホルム(B)-ベンゼン(C)系溶液に対しては、BerkeleyとHanna²⁾およびLinとTsay⁶⁾の核磁気共鳴(NMR)の研究から1:1の錯体のみを形成するものとした。異種分子間錯体の形成は、Eq. (2-21) で表わされる。これらの系の混合熱の化学的寄与はEq. (2-25) で $K_{B_2 C}=0$ とすれば得られ、物理的寄与はEq. (2-18) で表わされる。

ここまでに示してきた2成分系溶液以外の会合の考えられない系は、NRTL式で表わされる。

2-2-2 3成分系溶液の混合熱表現式

アセトニトリルと極性成分2つを含んだ3成分系溶液を考える。ここでは、極性成分としてクロロホルム、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルを含んだ場合を示す。本研究では、2成分系パラメータのみを使って3成分系溶液の混合熱を表現することを目的とするため、3成分系を構成する3つの2成分系における会合を考える。アセトニトリルは、2成分系の場合と同様にEqs. (2-1), (2-2) に従って自己会合する。また、アセトニトリルと極性成分間の異種分子間錯体の形成には、Eq. (2-3) で表わされた1:1の異種分子間会合を仮定する。さらに、クロロホルムとアセトン間、クロロホルムと酢酸メチル間、クロロホルムと酢酸エチル間の異種分子間会合はEqs. (2-21), (2-22) で示される。

3成分系溶液の混合熱は、2成分系の場合と同じくEq. (2-5) で示され、化学的寄与と物理的寄与の2つの寄与の和で示される。混合熱の化学的寄与による項は混合後、会合により形成された分子種を含む溶液のもつエンタルピーから混合前の純アセトニトリル状態におけるエンタルピーを差し引くことにより与えられる。混合後の溶液のもつエンタルピーは、分子種のモル数と形成エンタルピーの積で

表わされる。

$$h_f = \{h'_A n_{A_2}(\text{cyclic}) + h_A \sum_{i=1}^{\infty} (i-1)n_{A_i} + h_{AB} n_{A_1 B_1} + h_{AC} n_{A_1 C_1} + h_{BC} n_{B_1 C_1} + h_{B_2 C} n_{B_2 C_1}\} / (n_A + n_B + n_C) \quad (2-26)$$

ここで、 n_A 、 n_B 、 n_C は分子種のもル数と関連づけられている。

$$n_A = 2n_{A_2}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i} + n_{A_1 B_1} + n_{A_1 C_1} \\ n_B = n_{B_1} + n_{A_1 B_1} + n_{B_1 C_1} + 2n_{B_2 C_1} \quad (2-27)$$

$$n_C = n_{C_1} + n_{A_1 C_1} + n_{B_1 C_1} + n_{B_2 C_1}$$

分子種のもルモノマーのもル分率と平衡定数を用いると、Eq.(2-26) は、次のように表わすことができる。

$$h_f = \{h'_A K'_A x_{A_1}^2 + \frac{h_A K_A x_{A_1}^2}{(1-K_A x_{A_1})^2} + h_{AB} K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + h_{AC} K_{AC} x_{A_1} x_{C_1} + h_{BC} K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + h_{B_2 C} K_{B_2 C} x_{B_1}^2 x_{C_1}\} / S \quad (2-28)$$

式中のSは化学量論的和であり、次式で与えられる。

$$S = 2K'_A x_{A_1}^2 + \frac{x_{A_1}}{(1-K_A x_{A_1})^2} + 2K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + 2K_{AC} x_{A_1} x_{C_1} + 2K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + 3K_{B_2 C} x_{B_1}^2 x_{C_1} + x_{B_1} + x_{C_1} \quad (2-29)$$

混合前の純アセトニトリルのもつエンタルピーは先に示したとおり、Eq.(2-11) で表わされる。また、式中のS*は純アセトニトリル状態のSの値であり、Eq.(2-12) である。したがって、Eqs.(2-11)、(2-28) をEq.(2-6)に代入すると、化学的寄与は、次式となる。

$$h_{\text{chem}}^E = \{h'_A K'_A x_{A_1}^2 + \frac{h_A K_A x_{A_1}^2}{(1-K_A x_{A_1})^2} + h_{AB} K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + h_{AC} K_{AC} x_{A_1} x_{C_1} + h_{BC} K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + h_{B_2 C} K_{B_2 C} x_{B_1}^2 x_{C_1}\} / S \\ - x_A \{h'_A K'_A x_{A_1}^{*2} + \frac{h_A K_A x_{A_1}^{*2}}{(1-K_A x_{A_1}^*)^2}\} / S^* \quad (2-30)$$

また、分子種のモノマーのモル分率と平衡定数を用いると、溶液成分の見掛けのモル分率は、次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} x_A &= n_A / (n_A + n_B + n_C) \\ &= \{ 2K'_A x_{A_1}^2 + \frac{x_{A_1}}{(1-K_A x_{A_1})^2} + K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + K_{AC} x_{A_1} x_{C_1} \} / S \end{aligned} \quad (2-31)$$

$$\begin{aligned} x_B &= n_B / (n_A + n_B + n_C) \\ &= \{ K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + 2K_{B_2C} x_{B_1}^2 x_{C_1} + x_{B_1} \} / S \end{aligned} \quad (2-32)$$

$$\begin{aligned} x_C &= n_C / (n_A + n_B + n_C) \\ &= \{ K_{AC} x_{A_1} x_{C_1} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + K_{B_2C} x_{B_1}^2 x_{C_1} + x_{C_1} \} / S \end{aligned} \quad (2-33)$$

ここで、Sは化学量論的和でEq.(2-29)により与えられる。また、溶液中に含まれているすべての分子種のモル分率の総和は、1にならなければならない。

$$\begin{aligned} &x_{A_2}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} + x_{A_1 B_1} + x_{A_1 C_1} + x_{B_1 C_1} + x_{B_2 C_1} + x_{B_1} + x_{C_1} \\ &= K'_A x_{A_1}^2 + \frac{x_{A_1}}{(1-K_A x_{A_1})} + K_{AB} x_{A_1} x_{B_1} + K_{AC} x_{A_1} x_{C_1} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} \\ &\quad + K_{B_2C} x_{B_1}^2 x_{C_1} + x_{B_1} + x_{C_1} = 1 \end{aligned} \quad (2-34)$$

したがって、平衡定数と溶液成分の見掛けのモル分率が与えられれば、Eqs.(2-31)~(2-33)の内の2つとEq.(2-34)を連立して解くことにより、モノマーのモル分率を得ることができる。混合前の純アセトニトリル状態でのモノマーのモル分率は、Eq.(2-17)から得られる。

一方、混合熱の物理的寄与は、2成分系の場合と同じくNRTL式で表わされる。3成分系溶液の混合熱は、次の一般的な型で与えられる。

$$h_{\text{phys}}^E = R \sum_{I=A}^C x_I \left[\frac{\sum_{J=A}^C x_J \frac{\partial(\tau_{JI} G_{JI})}{\partial(1/T)}}{\sum_{K=A}^C G_{KI} x_K} - \frac{\sum_{J=A}^C \tau_{JI} G_{JI} x_J \sum_{K=A}^C x_K \frac{\partial(G_{KI})}{\partial(1/T)}}{(\sum_{K=A}^C G_{KI} x_K)^2} \right] \quad (2-35)$$

ここで,

$$\tau_{JI} = (g_{JI} - g_{II})/RT \quad (2-36)$$

$$G_{JI} = \exp(-\alpha_{JI}\tau_{JI})$$

である. α_{JI} ($=\alpha_{IJ}$) は0.3 に固定される. エネルギーパラメータ ($g_{JI}-g_{II}$), ($g_{IJ}-g_{JJ}$) は, パラメータ C_{JI} , D_{JI} を用いて温度の一次関数で与えられる.

$$g_{JI} - g_{II} = C_{JI} + D_{JI}(T - 273.15) \quad (2-37)$$

2-3 計算結果と考察

平衡定数と形成エンタルピー

最初に, 計算に用いる平衡定数と形成エンタルピーを固定した. アセトニトリルの自己会合形成時の平衡定数, 形成エンタルピーは, LorimerとJones⁷⁾により決定された値を用いた. すなわち, アセトニトリルダイマーおよび鎖状ポリマーの平衡定数は45°Cにおいて, それぞれ, $K'_A=8.35$, $K_A=2.1$. また, 形成エンタルピーは $h'_A=-8.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $h_A=-6.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である. これらの形成エンタルピーの温度依存性はないものと仮定した.

アセトニトリルと極性成分間および極性成分同士の錯体形成時の平衡定数と形成エンタルピーの値をTable 2-1 に示した.

アセトニトリルと極性成分間の錯体形成エンタルピーは, アセトニトリルの自己会合形成エンタルピー h_A とアセトニトリル-極性成分系溶液の混合熱のアセトニトリルの無限希釈における値との差から求めた. クロロホルム-ベンゼン間の錯体形成エンタルピーは, クロロホルム-シクロヘキサン系溶液の混合熱におけるクロロホルムの無限希釈での値とクロロホルム-ベンゼン系溶液の混合熱におけるクロロホルムの無限希釈における値との差から求めた. これらの2成分系の無限希釈における混合熱の値は, 実測されていないので, 測定値をスムーズ化したRedlick-Kister式のパラメータを使って, 次式から推算される.

$$h_{AB}^{\infty} = \lim_{x_A \rightarrow 0} \left(\frac{h}{x_A x_B} \right) = \sum_{i=1}^n (-1)^{i-1} A_i \quad (2-38)$$

異種分子間会合の平衡定数については, アセトニトリル-クロロホルム系, クロロホルム-ベンゼン系溶液の平衡定数を, LinとTsay⁶⁾が溶液中で 1:1の錯体

Table 2-1 Equilibrium constants and enthalpies of complex formation between unlike molecules.

System (A-B)	Temp. [°C]	K_{AB} [—]	$-h_{AB}$ [kJ·mol ⁻¹]
Acetonitrile-acetone	50	2.5	7.5
Acetonitrile-benzene	45	0.2	5.2
Acetonitrile-chlorobenzene	55	0.2	4.3
Acetonitrile-chloroform	40	2.8	11.0
Acetonitrile-dichloromethane	25	2.7	8.5
Acetonitrile-ethyl acetate	25	2.4	6.5
Acetonitrile-methyl acetate	50	2.3	6.9
Benzene-tetrachloromethane	25	0.215	5.28
Chloroform-acetone			
1:1 complex	25	0.967	10.5
2:1 complex	25	1.117	13.2
Chloroform-benzene	26	0.36	4.0
Chloroform-ethyl acetate			
1:1 complex	35	0.83	9.5
2:1 complex	35	0.84	12.6
Chloroform-methyl acetate			
1:1 complex	35	1.29	9.6
2:1 complex	35	1.58	11.0

を形成すると仮定し、核磁気共鳴(NMR)データを使って26°Cで算出しているの、ここではその値を使った。ただし、アセトニトリル-クロロホルム系においては van't Hoffの式を使って、40°Cに外挿してその値とした。これ以外の系の異種分子間での錯体形成の平衡定数については、NMRや分光学的手段から平衡定数が利用できない場合、その値を成分の極性の程度により、常温付近では、クロロホルム>ケトン>エステル>ベンゼンの順と考えて推察した。そして、これらを含む2成分系溶液の混合熱のみならず過剰Gibbs自由エネルギーをも十二分に表わすことができるように錯体形成の平衡定数を決定した。

理想会合溶液として解析したクロロホルム-アセトン系、クロロホルム-酢酸エチル系、クロロホルム-酢酸メチル系に対して用いた平衡定数および形成エンタルピーの値については、すでに、クロロホルム-アセトン系に対して、Kearnら⁴⁾により、クロロホルム-酢酸エチル系、クロロホルム-酢酸メチル系に対して、Ohtaら¹⁸⁾により、McGlashanとRastogi⁸⁾の算出方法に従って求めてられている。ただし、クロロホルム-アセトン系の形成エンタルピーは、Kearnら⁴⁾の算出した平衡定数を用いて、Nagataら¹⁶⁾が測定した混合熱データから求めた値である。本研究でも、これらの値をそのまま計算に使用した。

本研究で用いたベンゼン-四塩化炭素系溶液の平衡定数および形成エンタルピーの値は、McGlashanら⁹⁾が1:1の錯体を考慮した会合溶液モデルに用いた値と同じである。

2 成分系溶液の混合熱の相関

第1章で測定した混合熱データに加えて、これまでに報告されている2成分溶液の混合熱に対してこの会合溶液モデルを適用した。2成分系溶液の混合熱を表現するために、先に示した会合定数を用いて化学的寄与を求めた後に物理項中のパラメータC, Dを次式で表わされる目的関数を最小にするようにSimplex法¹⁷⁾により求めた。

$$F(h^E) = \sum_{i=1}^n (h_{i,\text{exptl}}^E - h_{i,\text{calcd}}^E)^2 / m \quad (2-39)$$

Table 2-2 に得られたパラメータ、実験値と計算値間の絶対算術平均誤差を示した。絶対算術平均誤差は、次式により計算された。

$$\Delta h^E = \sum_{i=1}^m |h_{i,\text{exptl}}^E - h_{i,\text{calcd}}^E| / m \quad (2-40)$$

Table 2-2 Binary parameters and absolute arithmetic mean deviations as obtained from excess enthalpy data reduction.

System(A-B)	Temp. [°C]	No. of data points	Parameters					Absolute arith. mean deviation [J·mol ⁻¹]	Ref.
			C_{BA}	C_{AB}	D_{BA}	D_{AB}	α_{AB}		
			[J·mol ⁻¹]	[J·mol ⁻¹]	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	[—]	[J·mol ⁻¹]	
Acetonitrile-acetone	25	19	992.86	1013.59	8.6843	15.6340	0.3	1.2	16
Acetonitrile-benzene	25	16	3320.51	-181.94	21.6210	-7.8097	0.3	1.3	15
	45	16	3519.78	785.04	19.3932	-3.3768	0.3	2.3	19
Acetonitrile-chlorobenzene	25	16	6419.89	161.80	27.5282	-4.3432	0.3	3.3	This work
Acetonitrile-chloroform	25	15	3424.18	-3103.38	4.5703	-7.4791	0.3	6.8	10
	35	15	7248.21	-6606.05	20.1384	-22.8484	0.3	7.0	This work
Acetonitrile-dichloromethane	25	17	3097.12	-1020.66	3.9194	0.9578	0.3	4.9	15
Acetonitrile-ethyl acetate	35	17	252.61	921.56	-10.6307	16.2959	0.3	1.3	This work
Acetonitrile-methyl acetate	35	18	983.46	1041.02	-6.6272	14.0409	0.3	1.4	This work
Acetonitrile-tetrachloromethane	25	15	8786.35	-199.35	25.7713	-6.8688	0.3	1.3	15
	45	9*	4526.95	8287.08	0.5440	23.3628	0.3	3.2	3
Benzene-tetrachloromethane	25	16	-138.97	4074.74	-5.7676	15.2612	0.3	0.3	15
	45	5	540.63	4320.64	-3.0901	15.2925	0.3	4.6	5
Chloroform-acetone	25	21	0	0	0	0	0.3	9.5	16
Chloroform-ethyl acetate	35	16	0	0	0	0	0.3	6.9	18
Chloroform-methyl acetate	35	17	0	0	0	0	0.3	14.4	18
Chloroform-benzene	25	22	377.52	1984.21	-0.3981	12.1007	0.3	1.6	16
Dichloromethane-tetrachloromethane	25	16	1821.00	1798.80	1.7244	0.2810	0.3	1.1	15

* Smoothed experimental data, which were obtained at equally spaced mole fractions from the Redlich-Kister equation whose constants were given in ref.7.

Figs. 2-1~2-4 に、解析結果のなかでアセトニトリルを含む代表的な 2 成分系溶液の混合熱を表わした。図中の実線は会合溶液モデルによる計算値で、破線は化学的寄与の割合を示している。これらの図および表から、計算値は実測値をかなり良く再現しているものと考えられる。したがって、本章で示した会合溶液モデルは、アセトニトリルを含む 2 成分溶液の混合熱に対して適用性を持っているものと考えられる。特に、Lorimer と Jones による解析において不十分であったアセトニトリル-四塩化炭素系の混合熱に対して、この章の会合溶液モデルを用いることにより定量的に良く表現できることが理解できる。

3 成分系溶液の混合熱の計算

3 成分系溶液の混合熱を、3 成分系を構成している三組の 2 成分系の混合熱の相関により得られたパラメータだけを使って計算した。Table 2-3 にその計算結果を示した。計算した系における実験値と計算値の絶対算術平均誤差は、 $12.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \sim 24.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ の範囲（平均 $19.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）であった。3 成分系のパラメータを使用していない点を考慮すると、本章の会合溶液モデルは 3 成分系の混合熱を概ね良く再現しているものと思われる。特に、極性の強いクロロホルムとアセトンあるいはエステルに、アセトニトリルを加えた 3 成分系溶液の混合熱にこの会合溶液モデルを適用することで非常に良く表わすことができた。

以上の 2, 3 成分系の計算結果から判断して、計算に用いた会合溶液モデルの妥当性とともな化学的寄与の項の計算に用いる平衡定数、形成エンタルピーの値を本章で示した手順により求めたことは適切なものであったと思われる。

2-4 結言

この章では、アセトニトリルを含む 2 および 3 成分系溶液に適用できる会合溶液モデルを提出した。この会合溶液モデルの特徴は、Lorimer と Jones がアセトニトリルに対して自己会合を考慮して表現したモデル中の Scatchard-Hildebrand 式を NRTL 式に替えることにより、アセトニトリルを含む広範囲の種類溶液に、また、多成分系溶液に対しても定量的な表現が可能になった点である。

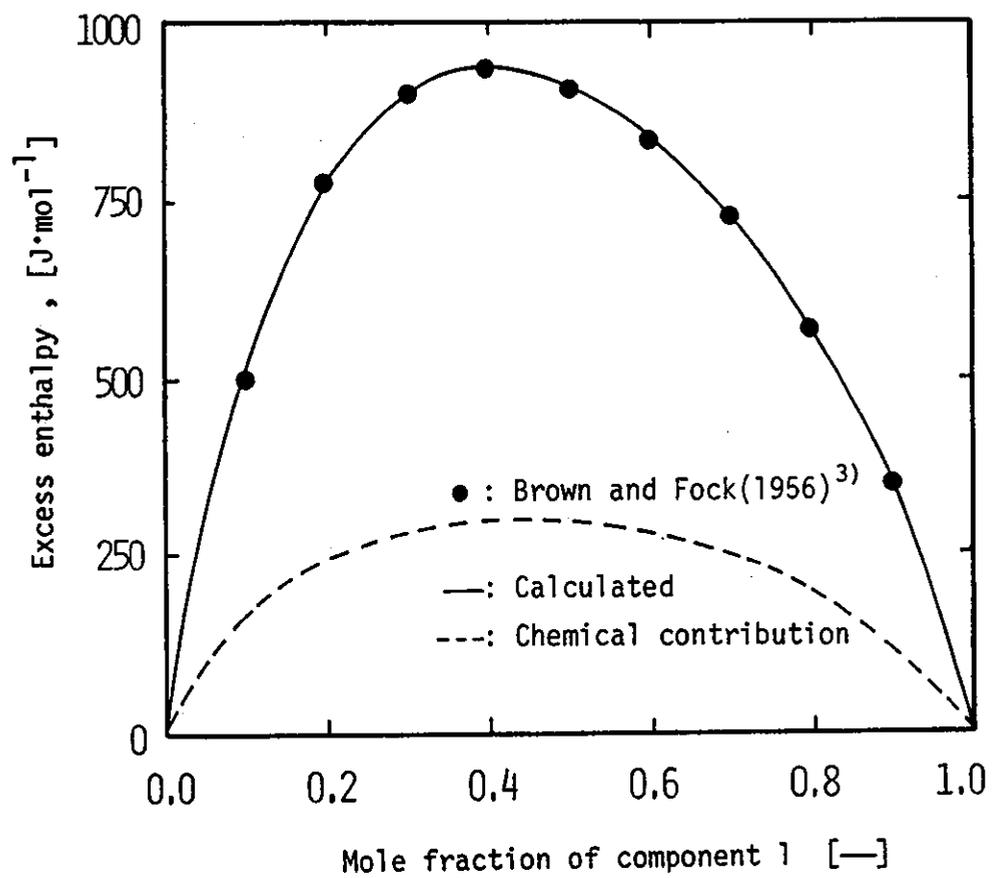


Fig. 2-1

Excess enthalpies for acetonitrile(1)-tetrachloromethane(2)
at 45°C

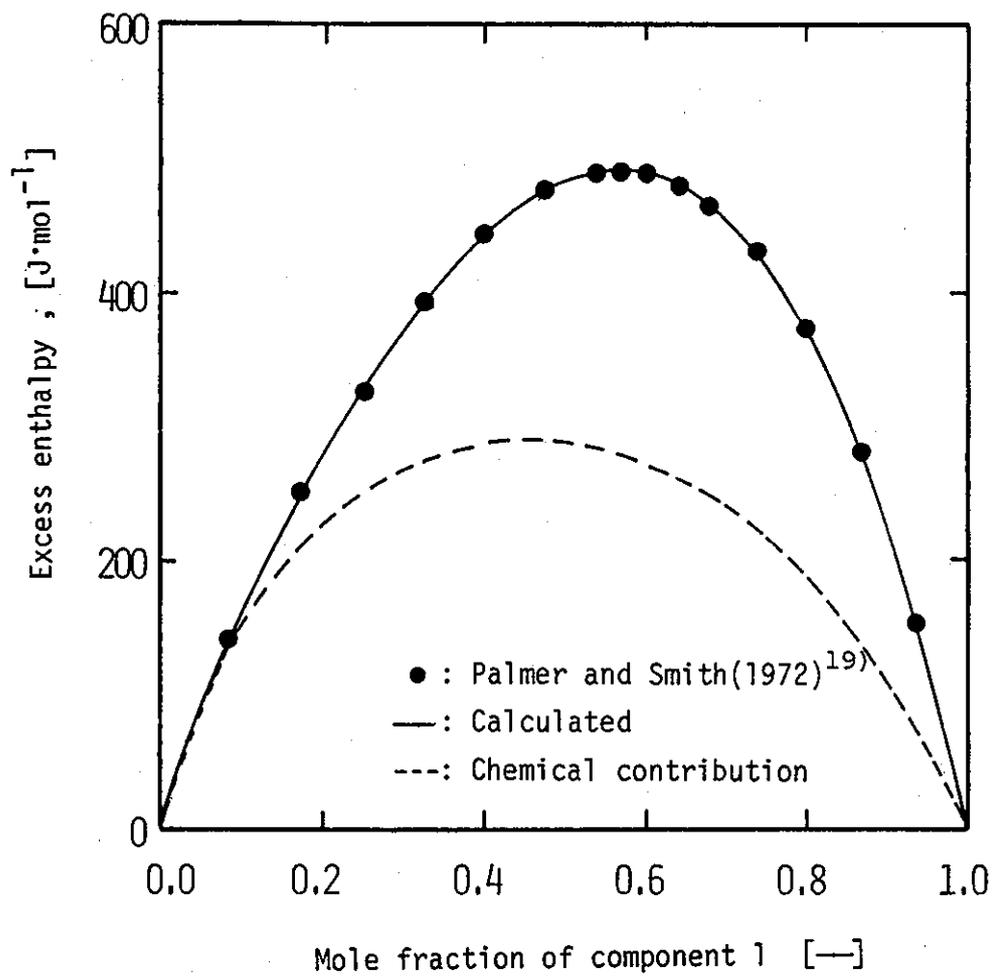


Fig. 2-2

Excess enthalpies for acetonitrile(1)-benzene(2) at 45°C

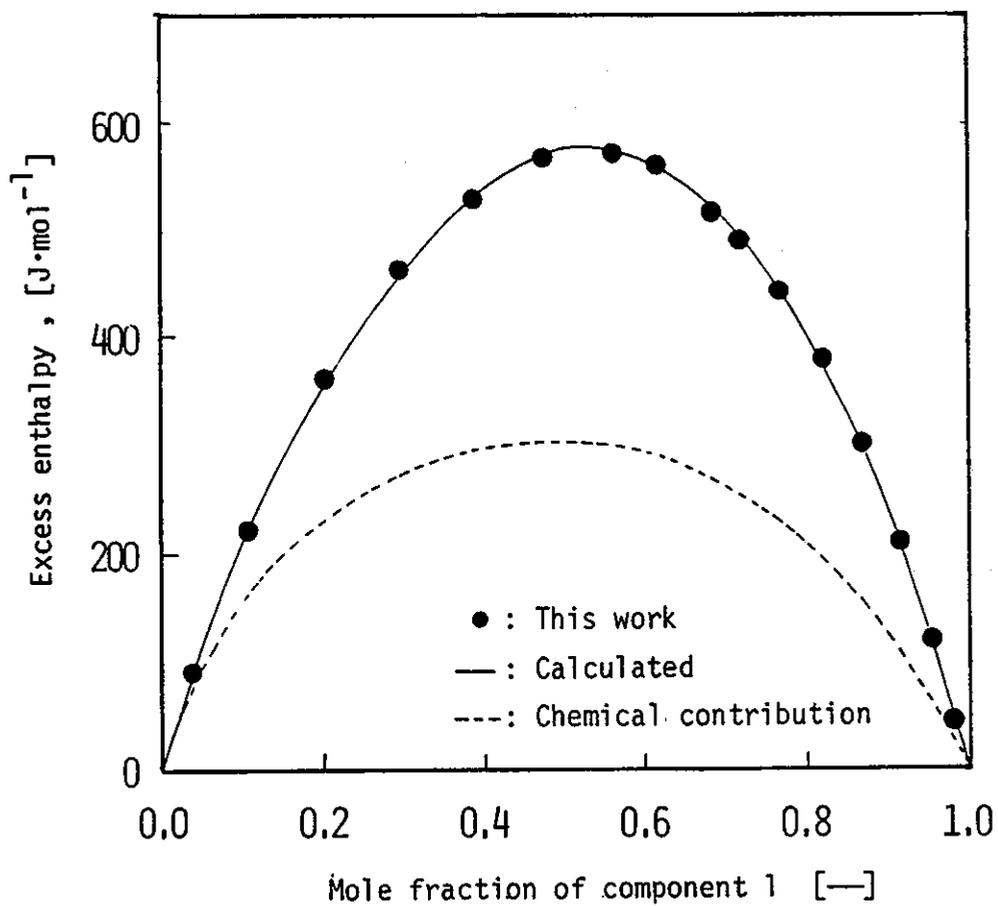


Fig. 2-3

Excess enthalpies for acetonitrile(1)-chlorobenzene(2) at 25°C

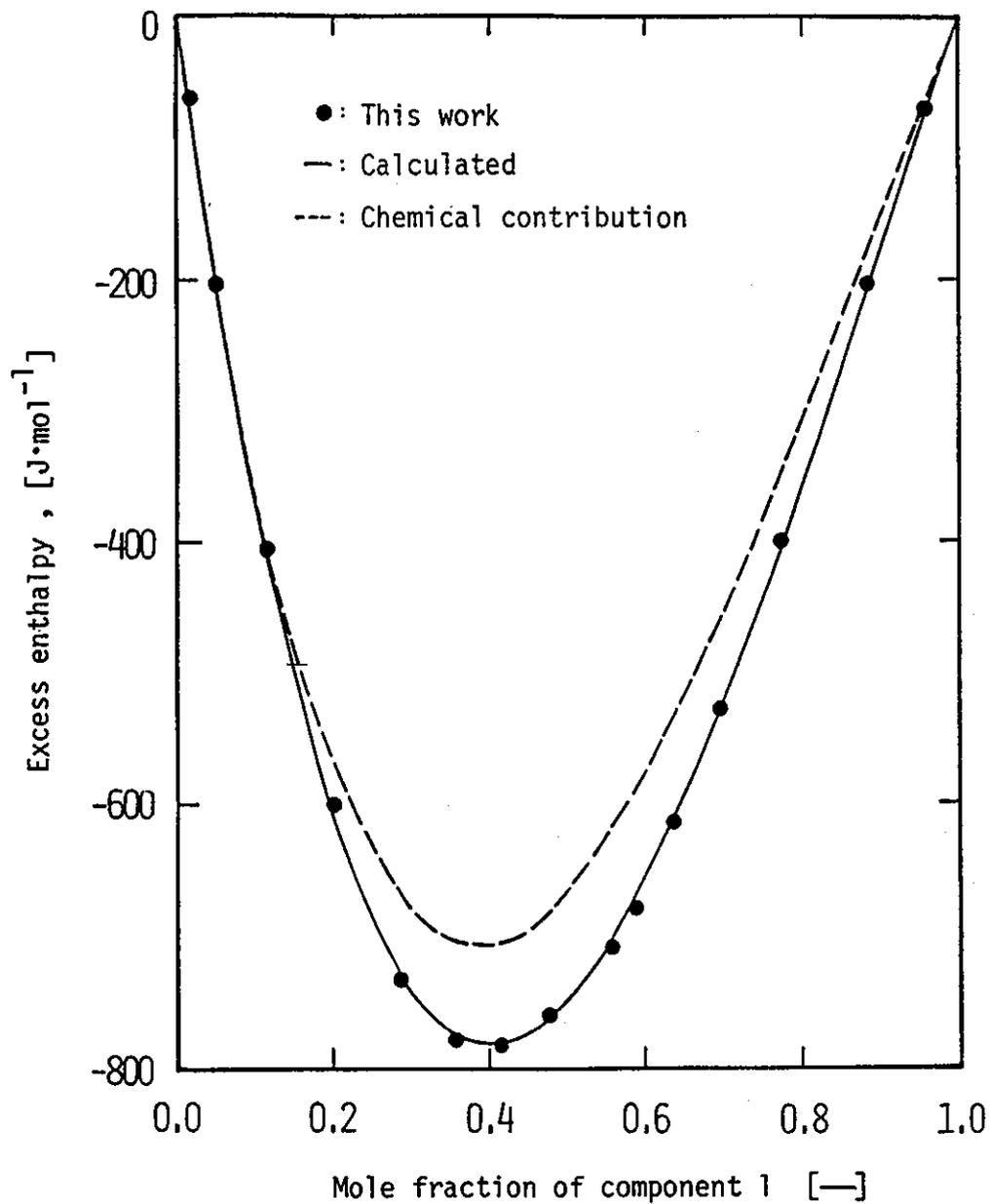


Fig. 2-4

Excess enthalpies for acetonitrile(1)-chloroform(2) at 35°C

Table 2-3 Predicted results for ternary excess molar enthalpies from binary parameters alone.

System	Temp. [^o C]	No. of data points	Abs. arith. mean dev. [J·mol ⁻¹]	Ref.
Acetonitrile-benzene-chloroform	25	65	18.2	16
Acetonitrile-chloroform-acetone	25	58	14.1	16
Acetonitrile-benzene-tetrachloromethane	25	54	19.8	15
	45	26	23.2	5
Acetonitrile-dichloromethane-tetrachloromethane	25	45	24.8	15
Acetonitrile-chloroform-methyl acetate	35	46	12.9	This work
Acetonitrile-chloroform-ethyl acetate	35	47	19.8	This work

2 - 5 使用記号と参考文献

Nomenclature

A,B,C	= acetonitrile and non-associating components	[—]
A_i	= parameters of Redlich-Kister equation	[J·mol ⁻¹]
C_{IJ}	= constants of Eqs.(2-20),(2-37)	[J·mol ⁻¹]
D_{IJ}	= constants of Eqs.(2-20),(2-37)	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
F	= objective function	[J ² ·mol ⁻²]
G_{IJ}	= NRTL coefficient defined by $\exp(-\alpha_{IJ}\tau_{IJ})$	[—]
g_{IJ}	= binary energy parameter	[J·mol ⁻¹]
h	= molar enthalpy	[J·mol ⁻¹]
h'_A	= enthalpy of formation for head-to-head dimerization of acetonitrile	[J·mol ⁻¹]
h_A	= enthalpy of formation for head-to-tail chain association of acetonitrile	[J·mol ⁻¹]
h_{AB}, h_{AC}	= enthalpy of formation of chemical complexes A_1B_1 and A_1C_1	[J·mol ⁻¹]
h_{BC}	= enthalpy of formation of chemical complex B_1C_1	[J·mol ⁻¹]
h_{B_2C}	= enthalpy of formation of chemical complex B_2C_1	[J·mol ⁻¹]
K'_A	= equilibrium constant for head-to-head dimerization of acetonitrile	[—]
K_A	= equilibrium constant for head-to-tail chain association of acetonitrile	[—]
K_{AB}, K_{AC}	= equilibrium constant for formation of chemical complexes A_1B_1 and A_1C_1	[—]
K_{BC}	= equilibrium constant for formation of chemical complex B_1C_1	[—]
K_{B_2C}	= equilibrium constant for formation of chemical complex B_2C_1	[—]
n	= number of moles	[mol]
m	= number of experimental data points	[—]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	= stoichiometric sum	[—]

T = absolute temperature [K]
x = liquid-phase mole fraction of component [—]

Greek letters

α = NRTL nonrandomness parameter [—]
 τ_{IJ} = NRTL coefficient defined by $(g_{IJ} - g_{JJ})/RT$ [—]
 Δh^E = absolute arithmetic mean deviation [J·mol⁻¹]

Subscripts

A₁, A_i = acetonitrile monomer and i-mer
AB, A₁B₁ = 1:1 complex between acetonitrile and component B
A, B, C = acetonitrile and non-associating components, respectively
AC, A₁C₁ = 1:1 complex between acetonitrile and component C
B₁ = monomer of component B
BC, B₁C₁ = 1:1 complex between components B and C
B₂C, B₂C₁ = 2:1 complex between components B and C
C₁ = monomer of component C
calcd = calculated
chem = chemical
exptl = experimental
f = formation
I, J, K = components
phys = physical

Superscripts

E = excess
* = pure acetonitrile
' = head-to-head dimer
∞ = infinite dilution of component A

Literature cited

- 1) Apelblat, A., A. Tamir and M. Wagner : Fluid Phase Equilibria, 4, 229 (1980).
- 2) Berkeley, P. J. Jr. and M. W. Hanna : J. Phys. Chem., 67, 846 (1963).
- 3) Brown, I. and W. Fock : Aust. J. Chem., 9, 180 (1956).
- 4) Kearns, E. R. : J. Phys. Chem., 65, 314 (1961).
- 5) Lien, T. R. and R. W. Missen : J. Chem. Eng. Data, 19, 84 (1974).
- 6) Lin, W.-C. and S.-J. Tsay : J. Phys. Chem., 74, 1037 (1970).
- 7) Lorimer, J. W. and D. E. Jones : Can. J. Chem., 55, 2980 (1977).
- 8) McGlashan, M. L. and R. P. Rastogi : Trans. Faraday Soc., 54, 469 (1958).
- 9) McGlashan, M. L., D. Stubley and H. Watts : J. Chem. Soc. (A) 673 (1969).
- 10) Nagata, I. and Y. Kawamura : Fluid Phase Equilibria, 2, 1 (1979).
- 11) Nagata, I., Y. Kawamura, Y. Ogasawara and S. Tokuriki : J. Chem. Thermodyn., 12, 223 (1980).
- 12) Nagata, I. and K. Tamura : Thermochim. Acta, 44, 157 (1981).
- 13) Nagata, I. and K. Tamura : J. Chem. Thermodyn., 15, 721 (1983).
- 14) Nagata, I. and K. Tamura : J. Chem. Thermodyn., 18, 39 (1986).
- 15) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Fluid Phase Equilibria, 8, 75 (1982).
- 16) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Thermochim. Acta, 47, 315 (1981).
- 17) Nelder, J. A. and R. Mead : Comput. J., 7, 308 (1965).
- 18) Ohta, T., H. Asano and I. Nagata : Fluid Phase Equilibria, 4, 105 (1980).
- 19) Palmer, D. A. and B. D. Smith : J. Chem. Eng. Data, 17, 71 (1972).
- 20) Prausnitz, J. M. : "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria" , Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- 21) Prigogine, I. and R. Defay : "Classical Thermodynamics" , Longmans Green and Co., London, 1954.
- 22) Renon, H. and J. M. Prausnitz : AIChE J., 14, 135 (1968).
- 23) Saum, A. M. : J. Polymer Sci., 42, 57 (1960).
- 24) Schneider, W. G. : J. Phys. Chem., 66, 2653 (1962).

第3章 アルコールを含む溶液の混合熱

3-1 緒言

アルコールは、分子中の水酸基により水素結合を起こしていることが、分光学的に、あるいは核磁気共鳴により以前から確かめられてきている。また、熱力学的手法によっても研究されてきている。Stokes⁴⁰⁾は、エタノール-シクロヘキサン系溶液の熱力学的特性値、分光学的特性、さらには誘電率特性におけるエタノールの希薄部分での挙動についてエタノールの会合を考慮して解析している。しかしながら、Stokesによるこれらの熱力学的特性値の解析は、エタノールの希薄部分の挙動に限られていた。この理由として、Stokesらの解析では共通してモデル式中の物理的寄与に一定数式であるScatchard-Hildebrand式が使われているため比較的簡単な分子間相互作用については適用可能であるけれども、本研究で取り扱ったような極性の強い成分を含む溶液における会合後の複雑で特定困難な分子間相互作用については、これを表現する能力に欠けると考えられる。それゆえ、Scatchard-Hildebrand式よりも関数として柔軟性をもつ式が必要となると考えられる。第2章で示したアセトニトリルを含む場合には、会合後の分子間相互作用をNRTL式³⁵⁾で表わした。

本章では、エタノールのみならず本研究で取り扱うアルコール溶液において、アルコールの全濃度範囲にわたり熱力学的特性値を、また、分光学的特性をも表現可能なものとするため、第2章で示された取り扱いの延長上で、会合後の分子間相互作用をNRTL式³⁵⁾で表わすことにより、Stokesによる会合溶液モデルを拡張する。さらに、この会合溶液モデルにより、アルコールと極性成分2つを含む3成分系溶液の混合熱の定量的表現を試みる。

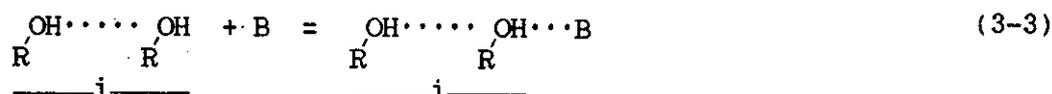
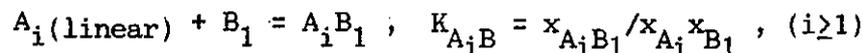
計算の対象にした混合熱データは、第1章で提出した混合熱データと文献から利用できる測定データである。

3-2 会合溶液モデルに基づいた混合熱表現式

3-2-1 2成分系溶液の混合熱表現式

Stokes⁴⁰⁾は、エタノール-シクロヘキサン系溶液の研究の中で、エタノールの希積部分の熱力学的特性（過剰Gibbs自由エネルギー、過剰エンタルピー）、分

(3) アルコールと溶媒和する極性成分間においては、鎖状に会合したアルコール分子種の末端の水酸基と極性成分分子との間で、 $i:1$ の異種分子間錯体が形成される。



以上のように定義されたアルコールの自己会合の平衡定数およびアルコールと極性成分間の異種分子間会合の平衡定数の温度依存性は、van't Hoffの式に従うものとした。

$$\frac{\partial \ln K_2}{\partial (1/T)} = -h_2/R, \quad \frac{\partial \ln K_3}{\partial (1/T)} = -(2h_A - h_2)/R, \quad \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -h_A/R,$$

$$\frac{\partial \ln \theta}{\partial (1/T)} = -h_A/R, \quad \frac{\partial \ln K_{A_iB}}{\partial (1/T)} = -h_{A_iB}/R \quad (3-4)$$

2成分系の混合熱は、会合による化学的寄与とそれ以外の物理的な相互作用による物理的寄与の2つの寄与の和で与えられる。

$$h^E = h_{\text{chem}}^E + h_{\text{phys}}^E \quad (3-5)$$

化学的寄与による項は混合した後、会合により新しく形成された分子種を含む溶液のもつエンタルピーから混合前の純アルコール状態におけるエンタルピーを引くことにより定義される。

$$h_{\text{chem}}^E = h_f - x_A h_f^* \quad (3-6)$$

混合後の溶液の持つエンタルピーは、分子種のモル数と形成エンタルピーの積で次のように表わされる。

$$\begin{aligned} h_f = & [h_2(n_{A_2} + n_{A_2B_1}) + h_A \left\{ \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_i}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} i n_{A_i}(\text{cyclic}) \right. \\ & \left. + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_iB_1} \right\} + h_{A_iB} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_iB_1}] / (n_A + n_B) \end{aligned} \quad (3-7)$$

ここで、 h_2 はアルコールダイマー形成時の形成エンタルピー、 h_A はダイマー

以上の鎖状および環状を含めたすべてのポリマーの形成エンタルピー、 $h_{A_i B}$ は鎖状ポリマーと極性成分による異種分子間会合の形成エンタルピーである。式中の n_A 、 n_B は成分A、Bのモル数で、分子種のモル数の和から、

$$n_A = \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} i n_{A_i}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i B_1} \quad (3-8)$$

$$n_B = n_{B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_i B_1}$$

で与えられる。Eq.(3-7)は、平衡定数と成分のモノマーのモル分率を用いて整理すると、

$$\begin{aligned} h_f = & [(1 + K_{A_i B} x_{B_1}) (h_2 K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2Kx_{A_1})}{(1-Kx_{A_1})^2} \\ & + \frac{h_A K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^5}{(1-Kx_{A_1})} \\ & + (x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-Kx_{A_1})}) h_{A_i B} K_{A_i B} x_{B_1}] / S \end{aligned} \quad (3-9)$$

になる。式中のSは混合後の分子種の化学量論的和であり次式で示される。

$$\begin{aligned} S = & (1 + K_{A_i B} x_{B_1}) \{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2Kx_{A_1})}{(1-Kx_{A_1})^2} \} \\ & + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^5}{(1-Kx_{A_1})} + K_{A_i B} x_{B_1} \{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-Kx_{A_1})} \} + x_{B_1} \end{aligned} \quad (3-10)$$

混合前の純アルコールの持つエンタルピーも、同様に表わすことができる。

$$h_f^* = (h_2 K_2 x_{A_1}^{*2} + \frac{h_A K_2 K_3 x_{A_1}^{*3} (3-2Kx_{A_1}^*)}{(1-Kx_{A_1}^*)^2} + \frac{h_A K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^{*5}}{(1-Kx_{A_1}^*)}) / S^* \quad (3-11)$$

式中の S^* は純アルコール状態での化学量論的和であり、純アルコール状態ではEq.(3-10)が、Eq.(3-12)になる。

$$S^* = x_{A_1}^* + 2K_2 x_{A_1}^{*2} + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^{*3} (3-2Kx_{A_1}^*)}{(1-Kx_{A_1}^*)^2} + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^{*5}}{(1-Kx_{A_1}^*)} \quad (3-12)$$

混合溶液の成分のモノマーのモル分率は，平衡定数が既知ならば，次のEqs.(3-13)～(3-15)の物質収支の関係を解くことにより得られる．みかけのモル分率は，それぞれ次のように与えることができる．

$$\begin{aligned}
 x_A &= n_A / (n_A + n_B) \\
 &= \left[(1 + K_{A_1 B_1} x_{B_1}) \left\{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3 - 2Kx_{A_1})}{(1 - Kx_{A_1})^2} \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^5}{(1 - Kx_{A_1})} \right] / S
 \end{aligned} \tag{3-13}$$

$$\begin{aligned}
 x_B &= n_B / (n_A + n_B) \\
 &= \left[x_{B_1} + K_{A_1 B_1} x_{B_1} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1 - Kx_{A_1})} \right\} \right] / S
 \end{aligned} \tag{3-14}$$

また，溶液中に含まれるすべての分子種のモル分率の和は1であることから，

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i B_1} + x_{B_1} \\
 = (1 + K_{A_1 B_1} x_{B_1}) \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1 - Kx_{A_1})} \right\} \\
 - \frac{K_2 K_3 \theta}{K^3} \left\{ \ln(1 - Kx_{A_1}) + Kx_{A_1} + (Kx_{A_1})^2 / 2 + (Kx_{A_1})^3 / 3 + (Kx_{A_1})^4 / 4 \right\} \\
 + x_{B_1} = 1
 \end{aligned} \tag{3-15}$$

が成り立つ．混合前の純アルコール状態でのアルコールのモノマーのモル分率は，次式から求められる．

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i}^* (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i}^* (\text{cyclic}) = x_{A_1}^* + K_2 x_{A_1}^{*2} + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^{*3}}{(1 - Kx_{A_1}^*)} \\
 - \frac{K_2 K_3 \theta}{K^3} \left\{ \ln(1 - Kx_{A_1}^*) + Kx_{A_1}^* + (Kx_{A_1}^*)^2 / 2 + (Kx_{A_1}^*)^3 / 3 + (Kx_{A_1}^*)^4 / 4 \right\} = 1
 \end{aligned} \tag{3-16}$$

混合熱を表わす物理的寄与の項は、第2章のアセトニトリル溶液の解析の場合と同様な理由からNRTL式で表わされるものとした。したがって、2成分系溶液の混合熱の物理的寄与は、Gibbs-Helmholtzの関係から g^E/T を温度の逆数で偏微分すると得ることができる。

$$h_{\text{phys}}^E = R x_A x_B \left[\frac{\tau'_{BA} G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} + \frac{\tau'_{AB} G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} - \alpha_{AB} \left(\frac{x_A \tau'_{BA} G_{BA} \tau_{BA}}{(x_A + x_B G_{BA})^2} + \frac{x_B \tau'_{AB} G_{AB} \tau_{AB}}{(x_B + x_A G_{AB})^2} \right) \right] \quad (3-17)$$

ここで、

$$\tau_{BA} = (g_{BA} - g_{AA})/RT, \quad \tau_{AB} = (g_{AB} - g_{BB})/RT$$

$$G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA} \tau_{BA}), \quad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB} \tau_{AB}) \quad (3-18)$$

$$\tau'_{BA} = \frac{\partial \tau_{BA}}{\partial (1/T)}, \quad \tau'_{AB} = \frac{\partial \tau_{AB}}{\partial (1/T)}$$

である。エネルギーパラメータ $(g_{BA} - g_{AA})$ 、 $(g_{AB} - g_{BB})$ は温度に依存するものとし、パラメータC、Dを用いて温度の一次関数で与えられる。また、パラメータ α_{BA} ($=\alpha_{AB}$)の値は第2章で用いた値と同じく、0.3とした。

$$g_{BA} - g_{AA} = C_{BA} + D_{BA} (T - 273.15) \quad (3-19)$$

$$g_{AB} - g_{BB} = C_{AB} + D_{AB} (T - 273.15)$$

クロロホルム-アセトン系、ベンゼン-四塩化炭素系、クロロホルム-ベンゼン系の2成分溶液に対しては、第2章の解析方法に従うものとする。

3-2-2 3成分系溶液の混合熱表現式

3成分溶液としてアルコールと極性成分2つ(クロロホルムとアセトン)を含む3成分系溶液を考える。アルコールの自己会合およびアルコールと極性成分間の異種分子間会合は、Eqs.(3-1)~(3-3)で示される。クロロホルム(B)-アセトン(C)間の異種分子間会合は、第2章で示した2種の錯体 B_1C_1 、 B_2C_1 で表わされる。また、3成分間での相互作用については、第2章の取り扱いと同じく、3成分系のデータを2成分データのみから表わすことを目的としたことため考慮せずに解析した。3成分系の混合熱は、会合による化学的寄与と物理的寄与の2

つの寄与の和により Eq. (3-5) で与えられる。化学的寄与による項は混合前後の溶液の持つエンタルピーの差で定義され、Eq. (3-6) で表わされる。混合後の溶液の持つエンタルピーは、2成分系の表現式の導出と同じく得られる。

$$\begin{aligned}
 h_f = & [h_2(n_{A_2} + n_{A_2B_1} + n_{A_2C_1}) \\
 & + h_A \{ \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_i} (\text{cyclic}) \\
 & + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_iB_1} + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_iC_1} \} + h_{A_iB} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_iB_1} + h_{A_iC} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_iC_1} \\
 & + h_{BC} n_{B_1C_1} + h_{B_2C} n_{B_2C_1}] / (n_A + n_B + n_C) \quad (3-20)
 \end{aligned}$$

ここで、 h_2 はアルコールダイマー形成時の形成エンタルピー、 h_A はダイマー以上の鎖状および環状を含めたすべてのポリマーの形成エンタルピーである。式中の n_A, n_B, n_C は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 n_A = & \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_iB_1} + \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_iC_1} \\
 n_B = & n_{B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_iB_1} + n_{B_1C_1} + 2n_{B_2C_1} \quad (3-21) \\
 n_C = & n_{C_1} + n_{B_1C_1} + n_{B_2C_1}
 \end{aligned}$$

平衡定数とモノマーのモル分率を用いると、Eq. (3-20) は Eq. (3-22) になる。

$$\begin{aligned}
 h_f = & [(1 + K_{A_iB} x_{B_1} + K_{A_iC} x_{C_1}) \{ h_2 K_2 x_{A_1}^2 + \frac{h_A K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2Kx_{A_1})}{(1-Kx_{A_1})^2} \} \\
 & + \frac{h_A K_2 K_3 K_{ex}^2 x_{A_1}^5}{(1-Kx_{A_1})} \\
 & + \{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-Kx_{A_1})} \} (h_{A_iB} K_{A_iB} x_{B_1} + h_{A_iC} K_{A_iC} x_{C_1}) \\
 & + h_{BC} K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + h_{B_2C} K_{B_2C} x_{B_1}^2 x_{C_1}] / S \quad (3-22)
 \end{aligned}$$

ここで、式中の S は化学量論的和で次式で示される。

$$\begin{aligned}
S = & (1 + K_{A_1 B} x_{B_1} + K_{A_1 C} x_{C_1}) \left\{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3 - 2Kx_{A_1})}{(1 - Kx_{A_1})^2} \right\} \\
& + \frac{K_2 K_3 K^2 x_{A_1}^5}{(1 - Kx_{A_1})} \\
& + (K_{A_1 B} x_{B_1} + K_{A_1 C} x_{C_1}) \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1 - Kx_{A_1})} \right\} \\
& + 3K_{B_2 C} x_{B_1}^2 x_{C_1} + 2K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + x_{B_1} + x_{C_1} \tag{3-23}
\end{aligned}$$

純アルコール状態でのエンタルピーは Eq. (3-11)により与えられる。したがって、3成分系溶液の化学的寄与は、Eq. (3-6)にEqs. (3-11), (3-22)を代入することにより表わされる。

成分のモノマーのモル分率は、平衡定数が与えられたならば、次のEqs. (3-24) ~ (3-27)で示される物質収支の関係から得られる。

$$\begin{aligned}
x_A = & n_A / (n_A + n_B + n_C) \\
= & \left[(1 + K_{A_1 B} x_{B_1} + K_{A_1 C} x_{C_1}) \left\{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3 - 2Kx_{A_1})}{(1 - Kx_{A_1})^2} \right\} \right. \\
& \left. + \frac{K_2 K_3 K^2 x_{A_1}^5}{(1 - Kx_{A_1})} \right] / S \tag{3-24}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_B = & n_B / (n_A + n_B + n_C) \\
= & \left[x_{B_1} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + 2K_{B_2 C} x_{B_1}^2 x_{C_1} \right. \\
& \left. + K_{A_1 B} x_{B_1} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1 - Kx_{A_1})} \right\} \right] / S \tag{3-25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_C = & n_C / (n_A + n_B + n_C) \\
= & \left[x_{C_1} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + K_{B_2 C} x_{B_1}^2 x_{C_1} \right. \\
& \left. + K_{A_1 C} x_{C_1} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1 - Kx_{A_1})} \right\} \right] / S \tag{3-26}
\end{aligned}$$

そして、溶液中に含まれるすべての分子種のもル分率の総和は1であることから、

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i C_1} \\
 & + x_{B_1 C_1} + x_{B_2 C_1} + x_{B_1} + x_{C_1} \\
 & = (1 + K_{A_i B} x_{B_1} + K_{A_i C} x_{C_1}) (x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1 - K x_{A_1})}) \\
 & - \frac{K_2 K_3 \theta}{K^3} \{ \ln(1 - K x_{A_1}) + K x_{A_1} + (K x_{A_1})^2 / 2 + (K x_{A_1})^3 / 3 + (K x_{A_1})^4 / 4 \} \\
 & + K_{B_2 C} x_{B_1}^2 + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + x_{B_1} + x_{C_1} = 1 \tag{3-27}
 \end{aligned}$$

である。純アルコール状態でのモノマーのもル分率は、平衡定数が与えられたならば、Eq.(3-16) から得ることができる。

3成分系溶液に対する混合熱の物理的寄与には、2成分系の表現式に使われたNRTL式が用いられる。3成分系は次のように表わされる。

$$h_{\text{phys}}^E = R \sum_{I=A}^c x_I \left[\frac{\sum_{J=A}^c x_J \frac{\partial(\tau_{JI} G_{JI})}{\partial(1/T)}}{\sum_{K=A}^c G_{KI} x_K} - \frac{\sum_{J=A}^c \tau_{JI} G_{JI} x_J \sum_{K=A}^c x_K \frac{\partial(G_{KI})}{\partial(1/T)}}{(\sum_{K=A}^c G_{KI} x_K)^2} \right] \tag{3-28}$$

ここで、

$$\tau_{JI} = (g_{JI} - g_{II}) / RT \tag{3-29}$$

$$G_{JI} = \exp(-\alpha_{JI} \tau_{JI})$$

式中の α_{JI} ($=\alpha_{IJ}$) は 0.3 と固定された。エネルギーパラメター $(g_{JI} - g_{II})$, $(g_{IJ} - g_{JJ})$ は、2成分系の場合と同じく、パラメター C_{JI} , D_{JI} を用いて温度の一次関数で表わされる。

$$g_{JI} - g_{II} = C_{JI} + D_{JI} (T - 273.15) \tag{3-30}$$

3-3 計算結果と考察

平衡定数と形成エンタルピー

化学的寄与を計算するために使うアルコールの自己会合の平衡定数と形成エンタルピーおよびアルコールと極性成分間の異種分子間会合の平衡定数と形成エンタルピーを決定した。水素結合によるアルコールのダイマーおよびポリマーの形成エンタルピーには、それぞれ、 $h_2 = -21.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $h_A = -23.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ を用いた。これらの値は、Stokesら^{40,42)}がエタノールの解析に用いた値と同じであり、StokesとBurfitt⁴¹⁾が実測したエタノール-飽和炭化水素溶液のエタノールの無限希釈における混合熱にほぼ一致している。本研究ではさらに形成エンタルピーが、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール)の種類および温度に依存せず、一定であると仮定した。アルコールの自己会合の平衡定数の値を、Table 3-1 に示した。これらの平衡定数については、アルコールと飽和炭化水素から成る2成分系溶液の混合熱および過剰Gibbs自由エネルギー(過剰Gibbs自由エネルギーの表現式をAppendix Iに示す)をアルコールの全組成範囲にわたって良く表現できるように、平衡定数の組み合わせを試行錯誤の後、その値を固定した。さらに、本研究では、エタノール、1-プロパノールの自己会合の平衡定数を求める際、アルコール-飽和炭化水素系溶液におけるアルコールの水酸基の赤外線吸収スペクトルデータを利用した。エタノール-シクロヘキサン系溶液の場合、SassaとKatayama³⁶⁾により、また1-プロパノール-n-ヘプタン系溶液の場合、Lien⁸⁾により測定されている。この赤外線吸収スペクトルデータを用いると、自己会合に関与していない自由な水酸基の数をアルコール分子の量論数に対する割合(アルコールの自由水酸基の分率)として表わすことができる(アルコールの自由水酸基の割合に対する表現式をAppendix IIに示す)。その平衡定数の求め方は、Stokesがエタノールの解析で行った手順に従った。まず、4個あるアルコールの自己会合の平衡定数のうち、環状ポリマーの平衡定数をあらかじめ固定して、それに対して鎖状ポリマーの平衡定数を変化させ、測定データをうまく表現できる値を探した。エタノールの自己会合の平衡定数の値は、すでにStokes⁴⁰⁾により決定されていたが、この値ではエタノールを含む溶液の全濃度範囲で使うことができないために、本研究では測定データをうまく表現できるように新しい平衡定数の組み合わせを探した。

アルコールと極性成分間における錯体形成の平衡定数と形成エンタルピーの値をTable 3-2 に示した。錯体形成エンタルピーの求め方は、第2章と同じ方法により、本研究では錯体形成エンタルピーを、StokesとBurfitt⁴¹⁾により25°Cで実

Table 3-1 Equilibrium constants of alcohols at 25°C

Alcohol	K_2 [—]	K_3 [—]	K [—]	θ [—]
Methanol	70	120	100	90
Ethanol	40	110	45	85
1-Propanol	35	90	40	75
2-Propanol	35	85	30	70

Table 3-2 Solvation equilibrium constants and their enthalpies of complex formation.

System (A-B)	Temp. [°C]	K_{AB} [—]	$-h_{AB}$ [kJ·mol ⁻¹]
Methanol-acetone	50	15	21.0
Methanol-benzene	55	3.0	8.2
Methanol-chlorobenzene	55	3.5	6.5
Methanol-chloroform	50	28	24.5
Methanol-ethyl ether	25	15	22.0
Methanol-methyl acetate	50	10	17.0
Methanol-tetrachloromethane	25	1.5	5.5
Methanol-tetrahydrofuran	25	25	20.0
Ethanol-benzene	25	3.6	8.2
Ethanol-chlorobenzene	25	4.2	6.5
Ethanol-chloroform	25	20	24.5
Ethanol-ethyl acetate	25	15	15.0
Ethanol-tetrachloromethane	25	1.4	5.5
Ethanol-toluene	25	3.3	8.3
Ethanol-p-xylene	25	3.2	8.3
1-Propanol-benzene	25	3.0	8.2
1-Propanol-chloroform	55	12	24.5
1-Propanol-ethyl acetate	25	13	15.0
1-Propanol-p-xylene	25	2.5	8.3
2-Propanol-benzene	25	2.8	8.2
2-Propanol-chloroform	50	8	24.5
2-Propanol-ethyl acetate	25	12	15.0
2-Propanol-toluene	25	2.4	8.3
2-Propanol-p-xylene	25	2.3	8.3
Benzene-tetrachloromethane	25	0.215	5.28
Chloroform-acetone			
1:1 complex	25	0.967	10.5
2:1 complex	25	1.117	13.2
1:1 complex	50	0.698	12.3
2:1 complex	50	0.668	13.8

測されたエタノール-シクロヘキサン系の無限希釈の混合熱とエタノール-極性成分系の無限希釈の混合熱との値の差から算出した。エタノール-極性成分系の無限希釈における実測値がない場合には、この系の混合熱の測定値をスムーズ化したRedlich-Kister式から得られたパラメータを用いて、Eq.(3-31)からエタノール-極性成分系の無限希釈の値を計算した。

$$h_{AB}^{\infty} = \lim_{x_A \rightarrow 0} \left(\frac{h^E}{x_A x_B} \right) = \sum_{i=1}^n (-1)^{i-1} A_i \quad (3-31)$$

ただし、アルコール-クロロホルム系の錯体形成エンタルピーの値については、2成分系のエタノール-クロロホルム系の混合熱を良く相関できるように与えた。さらに、錯体形成エンタルピーは、アルコールの種類および温度に依存しないと仮定した。

アルコールと極性成分間の異種分子間会合の平衡定数の値は、アルコールに対して極性成分が同じ場合、メタノール>エタノール>1-プロパノール>2-プロパノールの順に小さくなり、また、極性成分に対してアルコールが同じ場合、クロロホルム>アセトン、エステル>ベンゼン>トルエン>キシレンの順に小さくなるものと仮定した。そして、その値については、2成分系溶液の混合熱のみならず過剰Gibbs自由エネルギーをも良く相関できるように求めた。

最終的に得られた平衡定数を用いて、Fig. 3-1(a)にエタノールのシクロヘキサン中における自由水酸基の分率の計算結果を図示した。比較のためStokes⁴⁰⁾の用いた平衡定数により計算した結果を破線で表わしてある。Fig. 3-1(b)には、1-プロパノールのn-ヘプタン中における自由水酸基の分率を図示した。また、エタノール-シクロヘキサン系およびエタノール-p-キシレン系のエタノールの希薄部分での混合熱と活量係数の偏曲性に対する再現性を調べた。エタノールの希薄部分での偏曲性を表わすために、計算に使う目的関数を、それぞれ、混合熱と過剰Gibbs自由エネルギーを組成で割った値とした。Figs. 3-2, 3-4に、エタノール-シクロヘキサン系における、エタノールの希薄部分での混合熱と活量係数の偏曲性を再現している結果を表わした。また、Figs. 3-3, 3-5には、エタノール-p-キシレン系の結果を表わした。横軸は、エタノールの希薄部分での偏曲性を図上で見やすくするため、組成の根号がとられている。得られた結果は、Stokes⁴²⁾により得られている結果と同程度にエタノールの希薄部分での過剰熱力学関数の偏曲性を表現できているものと思われる。

クロロホルム-アセトン系、ベンゼン-四塩化炭素系溶液の2成分系溶液の解析に用いた異種分子間錯体形成時の平衡定数ならびに錯体形成エンタルピーの値

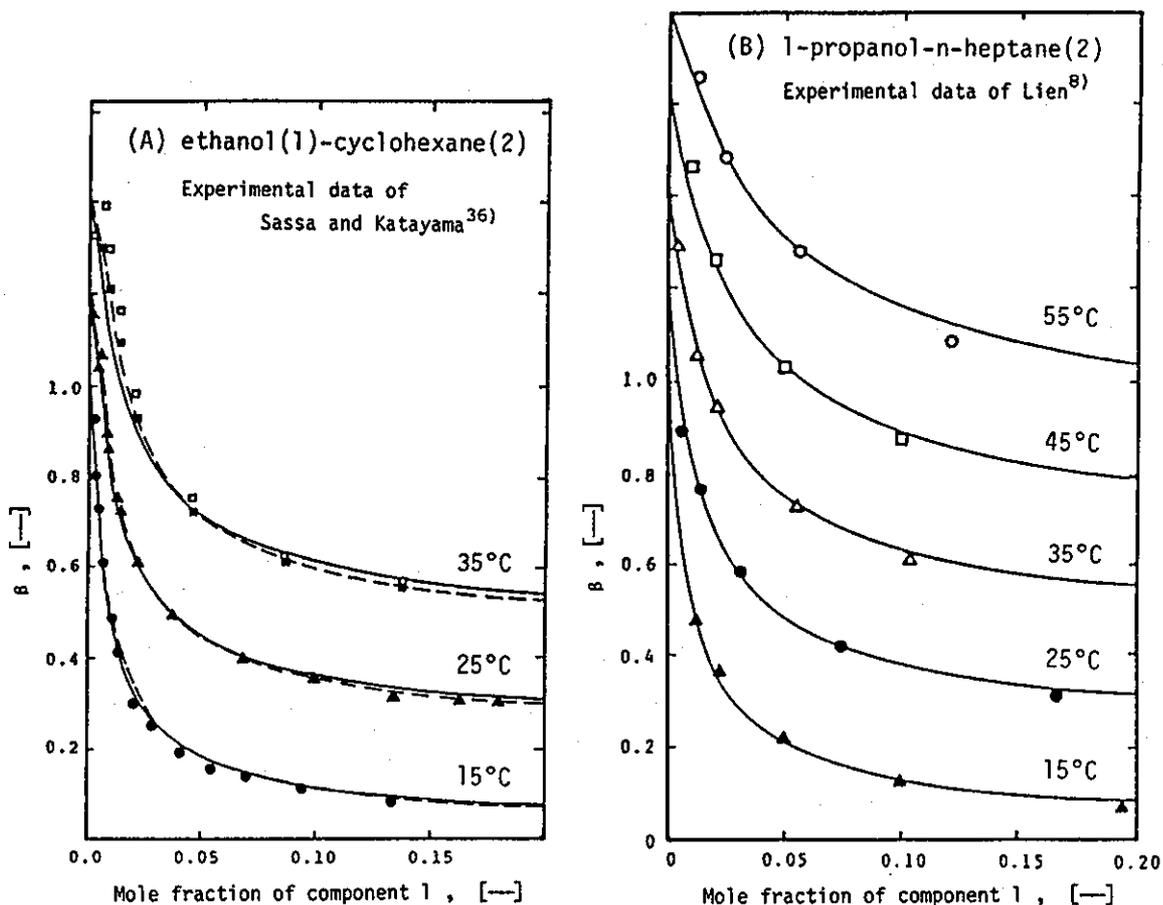


Fig. 3-1

Infrared spectroscopic data for fraction of free OH groups for (A) ethanol(1)-cyclohexane(2) and (B) 1-propanol(1)-n-heptane(2). (A) Calculated (—, this work; ---, Stokes⁴⁰⁾). Experimental data of Sassa and Katayama.³⁶⁾ Note that the ordinates for 25 and 35°C curves are displaced upwards by 0.2 and 0.4, respectively, to avoid overlap. ■, Data at 35°C reduced by 10% to adjust for suggested extrapolation error. (B) Calculated (—). Experimental data of Lien.⁸⁾ Note that the ordinates for 25, 35, 45 and 55°C curves are displaced upwards by 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8, respectively, to avoid overlap.

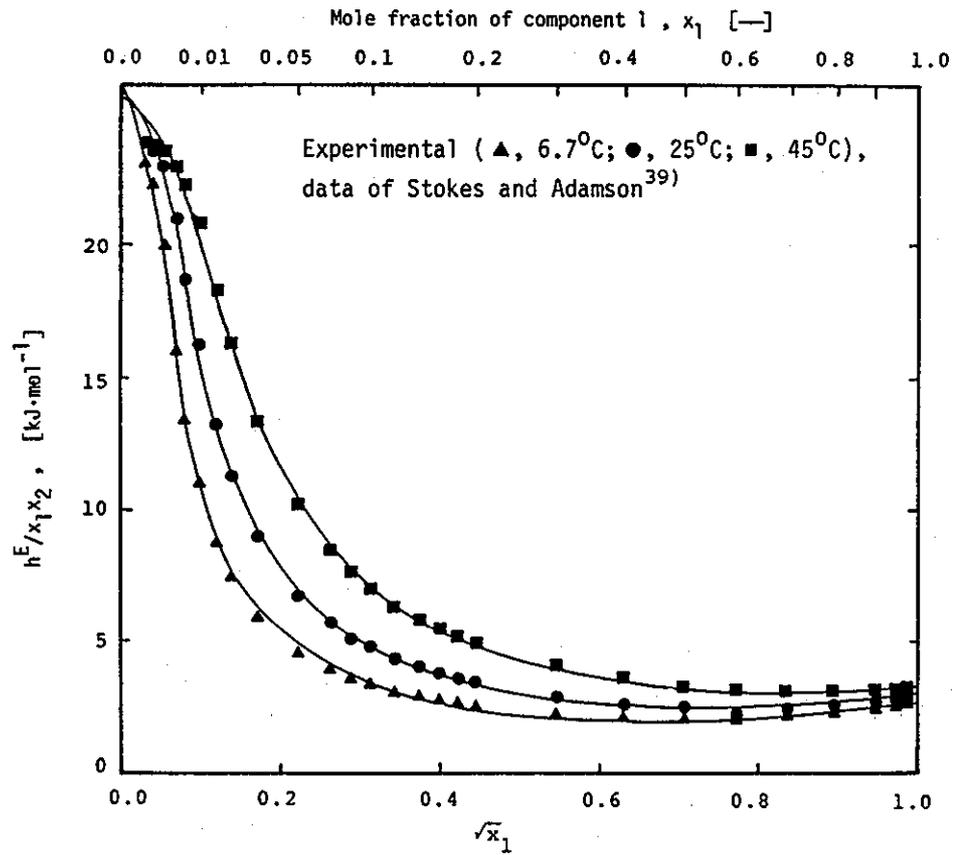


Fig. 3-2

Molar excess enthalpies of ethanol(1)-cyclohexane(2).
 Calculated(—).

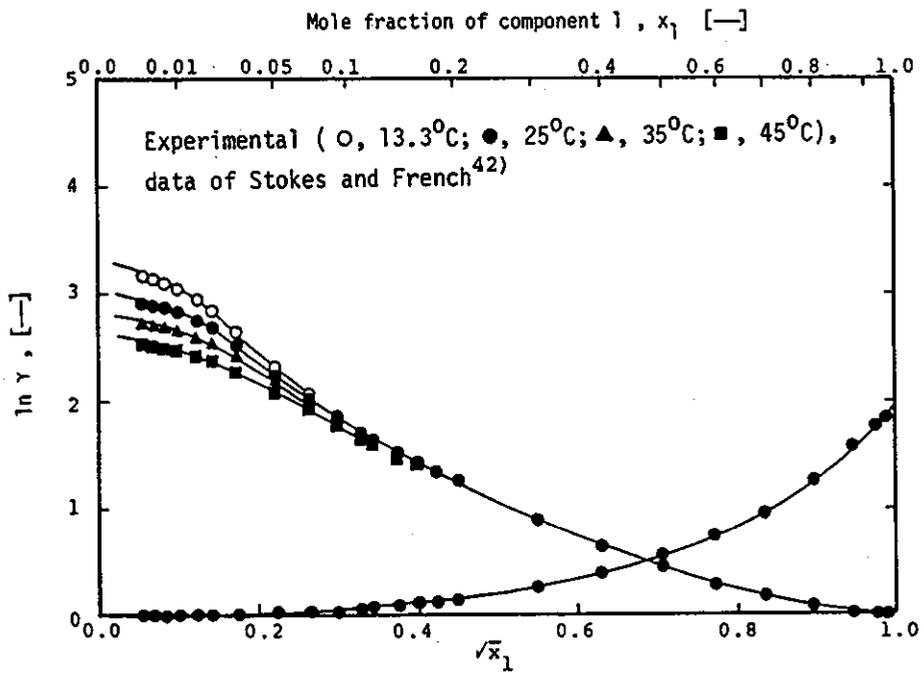


Fig. 3-5

Activity coefficients for ethanol(1)-p-xylene(2).
 Calculated(—). Experimental data at 13.3, 35
 and 45°C are shown at only very diluted concentrations
 of ethanol.

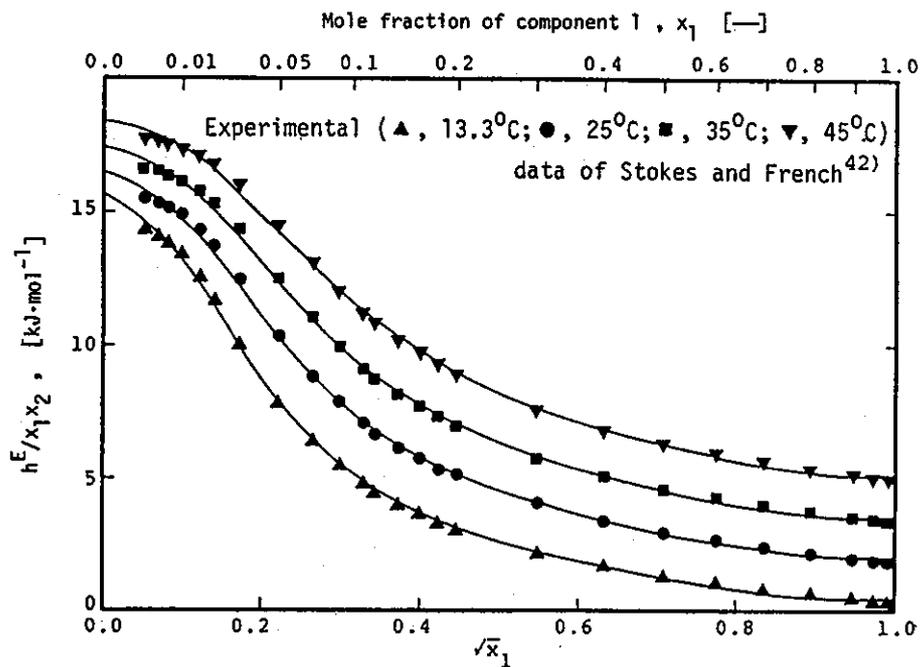


Fig. 3-3

Molar excess enthalpies of ethanol(1)-p-xylene(2).
 Calculated(—). Note that the ordinate for the
 13.3°C curve is displaced downwards by 1 kJ and
 those for the 35 and 45°C curves are upwards by 1 and
 2 kJ, respectively, to avoid overlap.

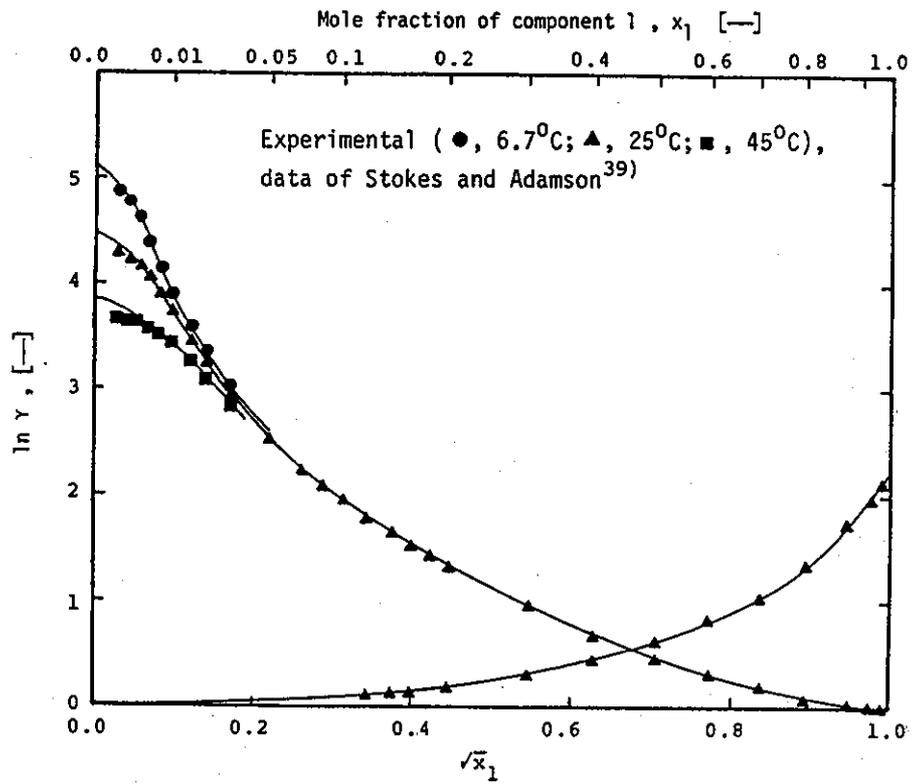


Fig. 3-4

Activity coefficients for ethanol(1)-cyclohexane(2).
 Calculated(—). Experimental data at 6.7 and 45°C
 are shown at only very diluted concentrations of
 ethanol.

は第2章で用いた値と同じ値を用いた。ただし、クロロホルム-アセトン系50°Cでの形成エンタルピーの値は、第2章で用いた理想会合溶液モデルにより Kearnら⁷⁾の算出した平衡定数を使って、Morrisら¹²⁾の50°Cにおける混合熱データから算出した。算出方法は、McGlashanとRastogi⁹⁾の解析に従った。

2 成分系溶液の混合熱の相関

2成分系溶液の混合熱を表わすため、物理項中のパラメータC, Dを混合熱の実験値と計算値の差の二乗和が最小になるようにSimplex法³¹⁾により決定した。得られたパラメータと絶対算術平均誤差を、Table 3-3に示した。Figs. 3-6~3-9に代表的な2成分系の計算結果を図示した。図中に会合溶液モデルによる化学的寄与の割合を示した。アルコール-飽和炭化水素系の場合、混合熱の物理的寄与は、全組成範囲にわたり正の寄与をしている。また、アルコール-四塩化炭素系の場合、負の寄与をしている結果になった。Fig. 3-10には、アルコール-クロロホルム系溶液の混合熱を表わした。

これらの図から計算値は実測値をほぼ全組成範囲にわたって再現しているものと考えられる。

発熱、吸熱の両方の領域を持ったアルコール-クロロホルム系、アルコール-四塩化炭素系の混合熱のように非常に偏曲した関数を会合溶液モデルで表現できた。

3 成分系溶液の混合熱の計算

3成分系溶液の混合熱を3成分系を構成している3つの2成分系の混合熱の相関より得られたパラメータだけから計算した。Table 3-4にその計算結果を示した。会合溶液モデルから計算した値は実測値を良く再現しているものと考えられる。実験値と計算値の絶対算術平均誤差は、 $10.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ~ $28.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (平均 $19.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$)であった。クロロホルム-アセトン系に対して、第2章と同じ理想会合溶液理論を適用して、メタノール-クロロホルム-アセトン系の混合熱を概ね再現できたと考えられる。

3-4 結言

この章では、エタノールを含む2成分溶液に対するStokesらの会合溶液モデルを、アルコールを含む2, 3成分溶液に適用可能にするために物理的寄与の項を

Table 3-3 Binary parameters and absolute arithmetic mean deviations as obtained from binary excess enthalpy data reduction.

System(A-B)	Temp. [°C]	No. of data points	Parameters					Absolute arith. mean deviation [J·mol ⁻¹]	Ref.
			C _{BA}	C _{AB}	D _{BA}	D _{AB}	α _{AB}		
			[J·mol ⁻¹]		[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]		[—]		
Methanol-acetone	25	22	-1762.97	2170.56	-7.6350	6.1596	0.3	8.0	This work
	50	20	-2218.90	-2218.99	-8.9775	-6.0330	0.3	7.6	12
Methanol-benzene	25	10	-5332.94	3711.11	-8.2463	-12.0038	0.3	5.4	13
	35	10	-9168.56	470.89	-31.5925	1.5479	0.3	2.7	13
	45	10	-10659.10	275.87	-37.3338	1.9839	0.3	5.7	13
Methanol-chlorobenzene	25	18	5702.33	5141.71	25.1245	34.9752	0.3	8.5	This work
Methanol-chloroform	25	15	7262.22	965.31	-12.7532	19.5736	0.3	21.1	This work
	35	9	8979.71	3012.68	-6.6929	23.9245	0.3	20.5	11
	50	36	7535.55	-740.17	-23.1900	14.3361	0.3	18.4	12
Methanol-ethyl ether	25	19	2890.49	-493.72	2.0247	1.4799	0.3	10.7	2
Methanol-n-hexane	45	17	11408.30	3827.16	28.2364	3.6452	0.3	7.8	37
Methanol-ethyl acetate	25	16	14569.00	2831.04	64.2601	10.7244	0.3	10.5	22
Methanol-tetrachloromethane	0	18	-6751.22	5940.68	-22.9142	24.5063	0.3	3.5	32
	20	14	-8010.75	7574.45	-26.7144	25.9177	0.3	5.9	32
	25	19	-713.70	9037.98	2.0021	43.4497	0.3	3.1	This work
	35	13	-8360.83	8293.72	-27.4832	25.3150	0.3	7.4	32
	50	25	-9194.42	9046.20	-30.4346	27.4275	0.3	10.2	32
Methanol-tetrahydrofuran	25	19	12696.70	512.86	53.3860	4.9052	0.3	8.1	3
Ethanol-benzene	25	10	120.96	6986.55	4.6172	37.8916	0.3	1.7	13
Ethanol-chlorobenzene	25	17	7005.98	3913.31	34.9408	37.1529	0.3	6.3	This work
Ethanol-chloroform	25	29	7986.24	4817.31	1.1679	38.6312	0.3	17.9	17
Ethanol-cyclohexane	25	21	6904.29	2622.38	24.1327	4.4041	0.3	0.8	19
Ethanol-ethyl acetate	25	13	8382.00	3024.86	35.5601	12.9677	0.3	6.0	21

Continued

System(A-B)	Temp. [°C]	No. of data points	Parameters					Absolute arith. mean deviation	Ref.
			C_{BA}	C_{AB}	D_{BA}	D_{AB}	α_{AB}		
			[J·mol ⁻¹]		[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]		[—]		
Ethanol-tetrachloromethane	25	21	-6674.87	-9155.59	-20.5074	-32.7237	0.3	3.5	This work
	35	14	5993.65	4581.52	29.7800	36.4454	0.3	7.7	32
Ethanol-toluene	25	10	4462.02	5281.62	19.8420	32.9334	0.3	1.8	13
Ethanol-p-xylene	25	16	7909.29	4248.70	31.4175	27.5858	0.3	6.9	20
1-Propanol-benzene	25	10	-9940.33	4944.27	-32.3402	16.7461	0.3	7.9	13
1-Propanol-chloroform	25	18	7888.27	6233.72	-6.4841	39.2615	0.3	14.9	17
1-Propanol-cyclohexane	25	18	2076.75	8825.71	4.4276	34.0759	0.3	3.0	19
1-Propanol-ethyl acetate	25	23	13272.50	2255.24	57.9231	7.6835	0.3	6.2	5
1-Propanol-p-xylene	25	16	-4301.72	4063.38	-19.6686	36.0334	0.3	8.8	20
2-Propanol-benzene	25	17	-9128.92	4032.49	-30.7181	6.2905	0.3	7.0	16
2-Propanol-chloroform	25	22	7107.90	9225.03	-5.7016	47.9968	0.3	11.5	17
2-Propanol-cyclohexane	25	18	-5104.25	6720.19	-22.3718	35.9533	0.3	9.1	15
2-Propanol-ethyl acetate	25	19	-2580.33	2670.42	-10.5771	5.4994	0.3	13.6	4
2-Propanol-toluene	25	10	-6462.50	4354.58	-15.5777	-9.4738	0.3	3.6	13
2-Propanol-p-xylene	25	17	-5946.40	4639.70	-10.0472	-19.0478	0.3	2.9	20
Benzene-cyclohexane	25	23	-387.62	-4879.50	-11.8441	-18.1458	0.3	2.2	19
Benzene-tetrachloromethane	25	16	-138.97	4074.74	-5.7676	15.2612	0.3	0.3	28
Chloroform-acetone	25	21	0	0	0	0	0.3	9.5	27
	50	17	0	0	0	0	0.3	6.4	12
Ethyl acetate-cyclohexane	25	15	3064.03	4049.85	-11.4516	5.5445	0.3	5.7	This work
Toluene-cyclohexane	25	12	1127.62	-1034.15	-13.0536	1.7853	0.3	3.3	6
p-Xylene-cyclohexane	25	19	1609.44	-956.63	-11.8524	2.6662	0.3	2.6	20

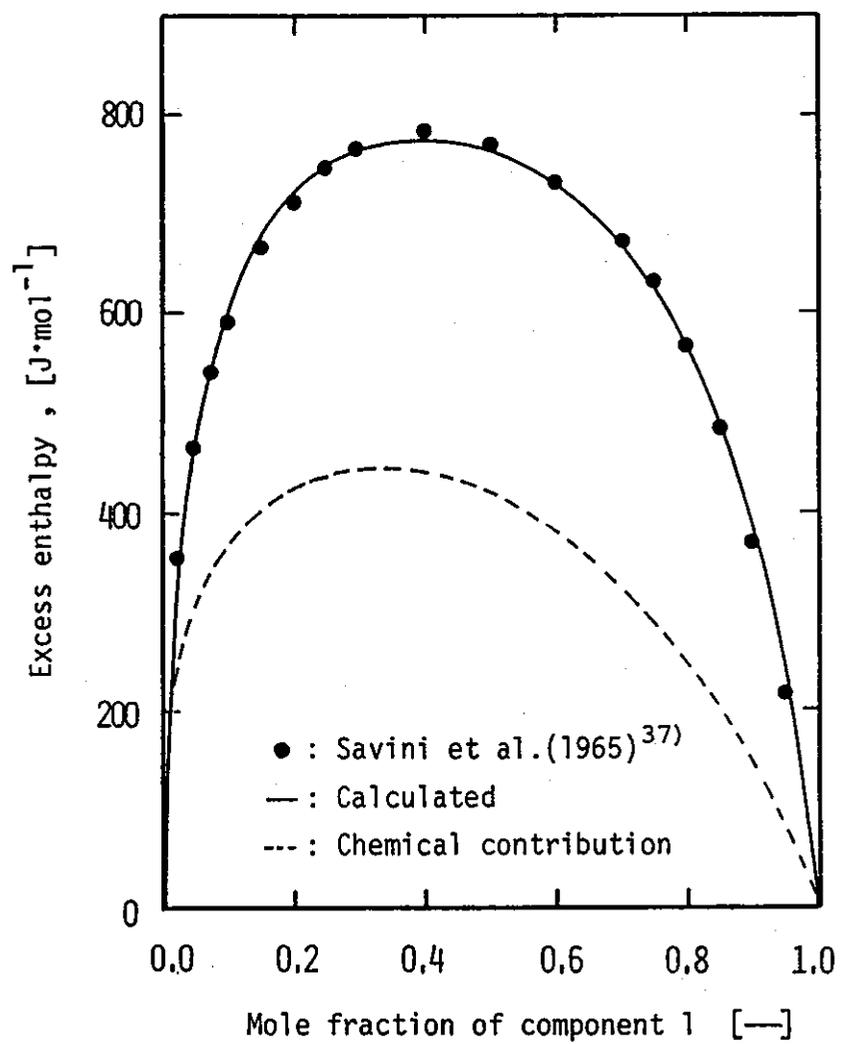


Fig. 3-6

Excess enthalpies for methanol(1)-n-hexane(2) at 45°C

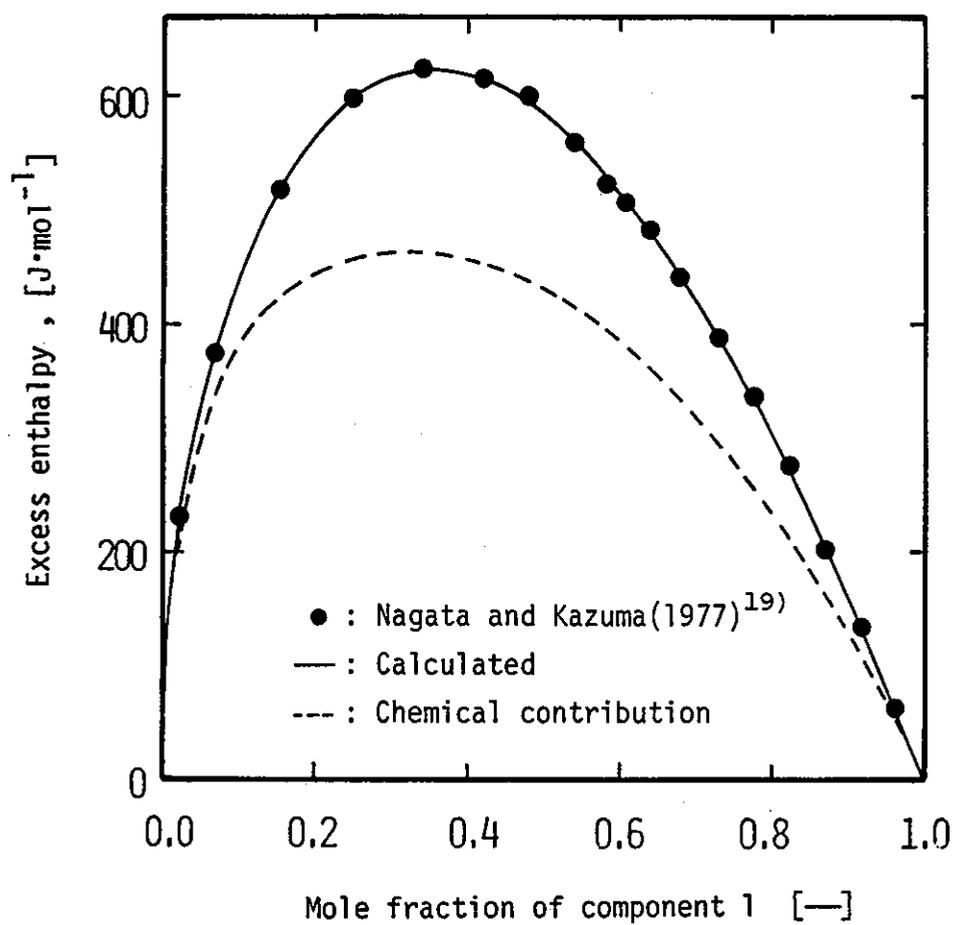


Fig. 3-7

Excess enthalpies for 1-propanol(1)-cyclohexane(2) at 25°C

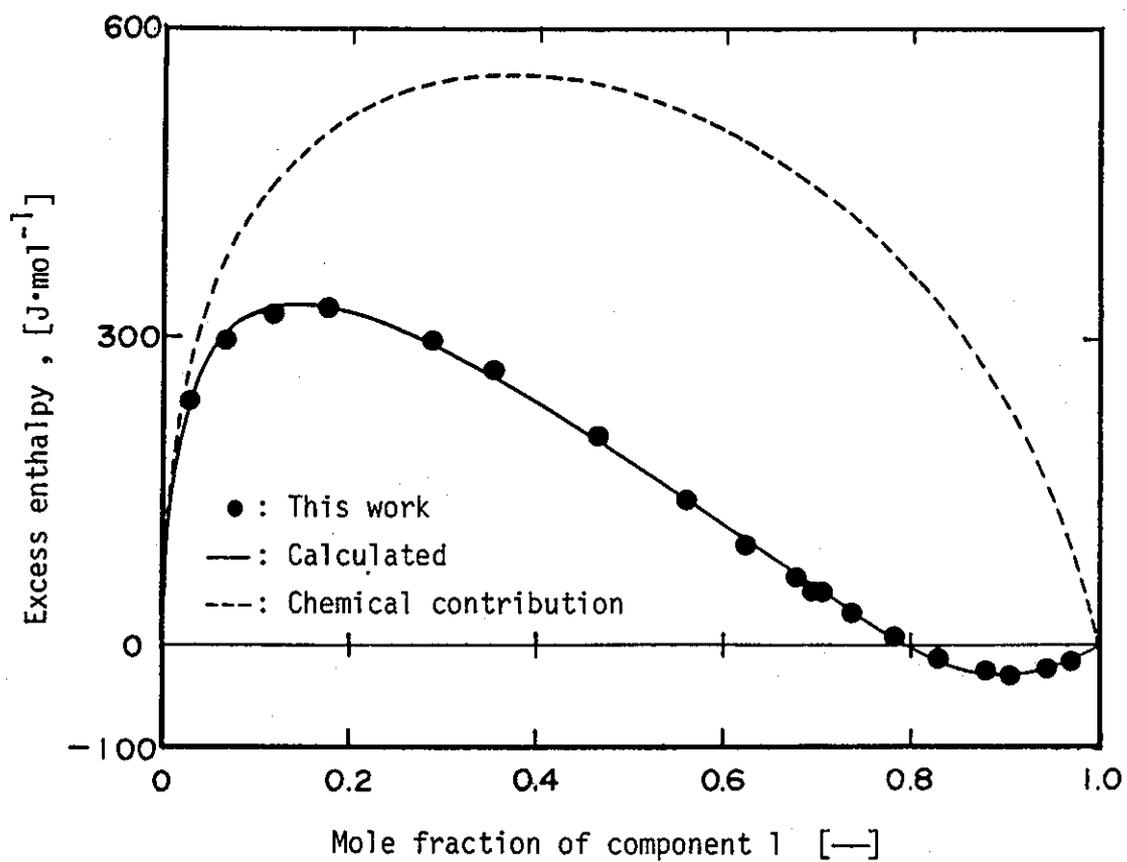


Fig. 3-8

Excess enthalpies for methanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25°C

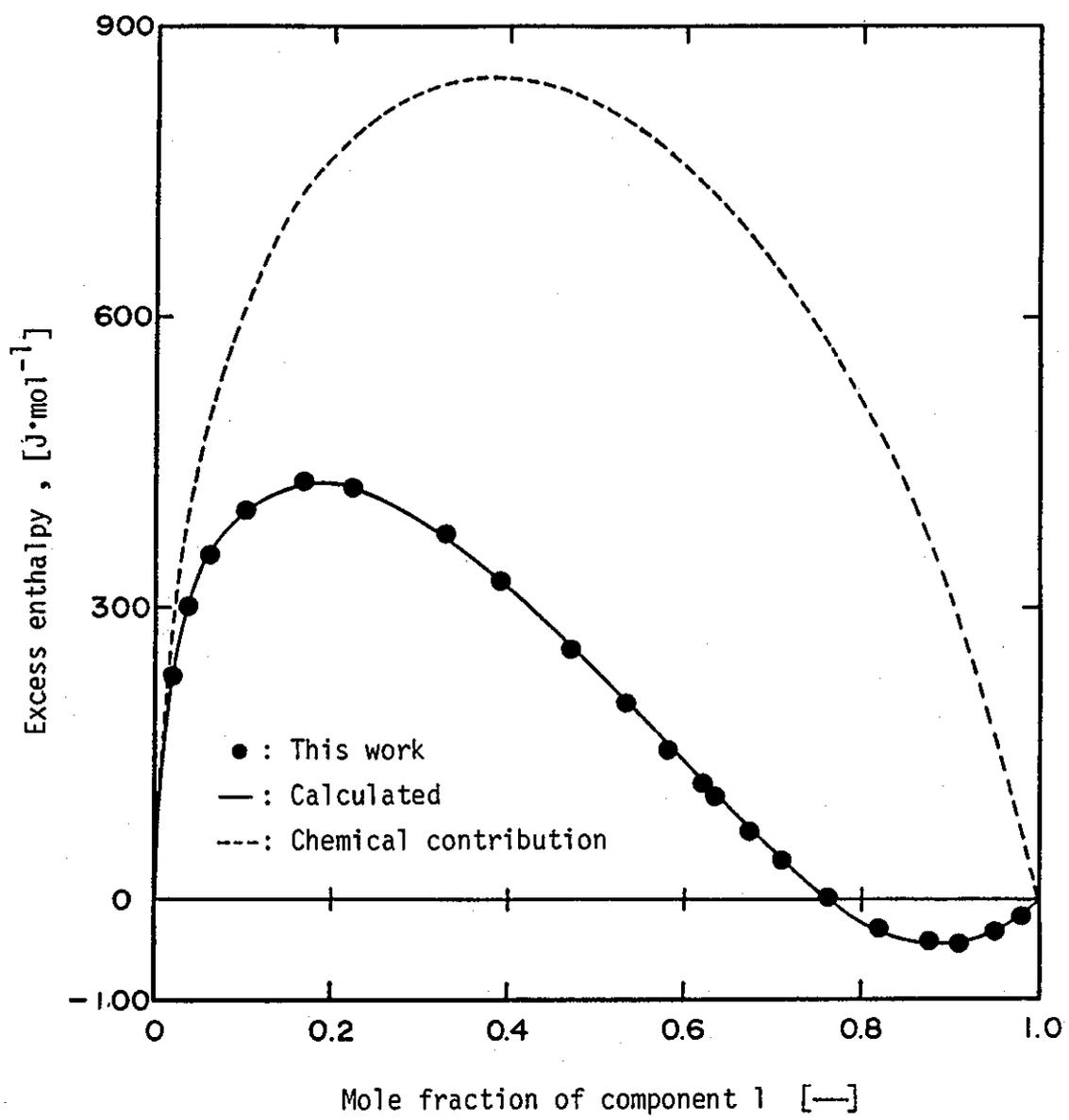


Fig. 3-9

Excess enthalpies for ethanol(1)-tetrachloromethane(2) at 25°C

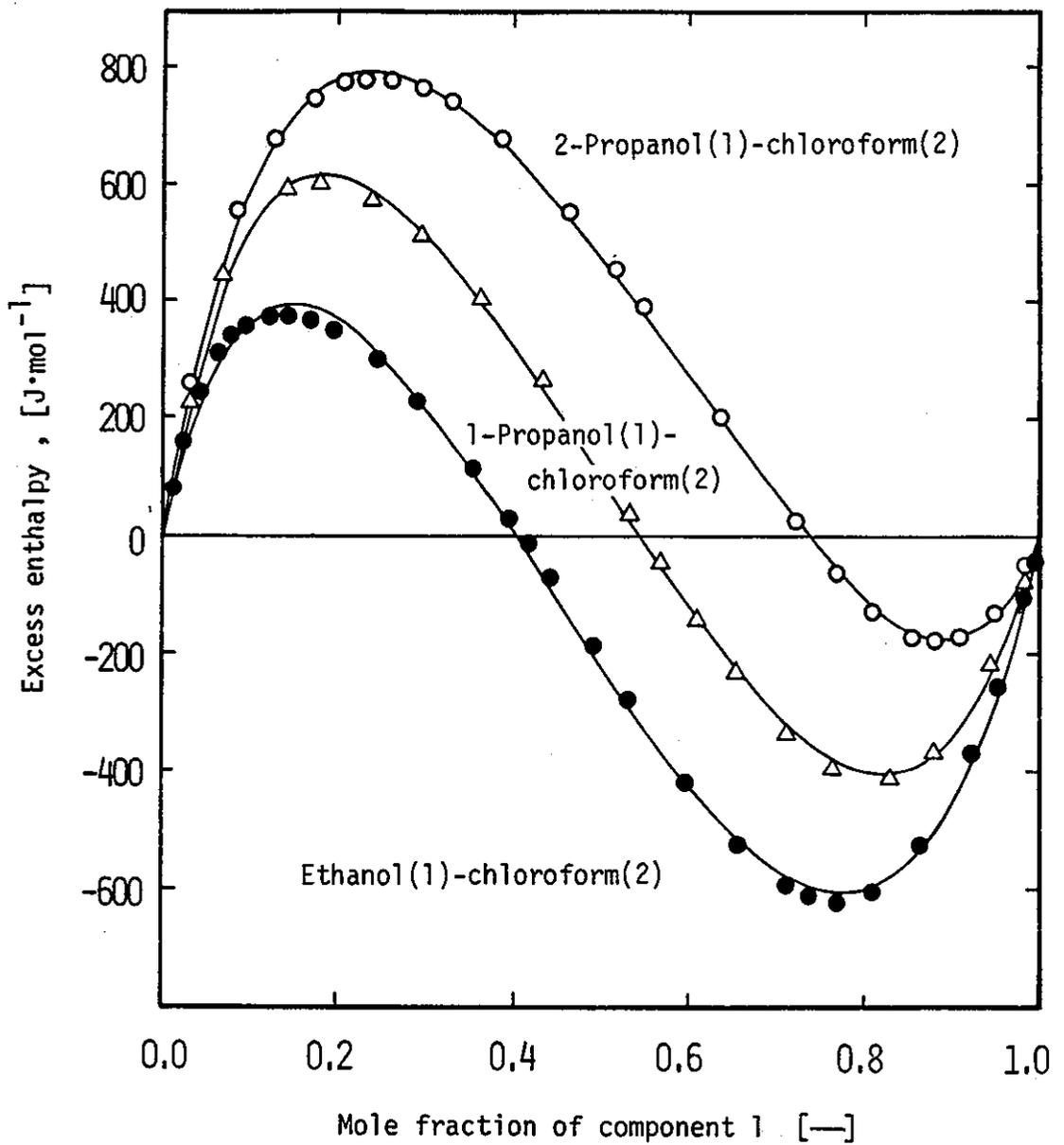


Fig. 3-10

Excess enthalpies for alcohol(1)-chloroform(2) systems at 25°C

Calculated(—). Experimental data of Nagata et al.¹⁷⁾

Table 3-4 Predicted results for ternary excess enthalpies at 25°C.

System	No. of data points	Abs. arith. mean dev. [J·mol ⁻¹]	Ref.
Methanol-benzene-tetrachloromethane	45	16.8	This work
Methanol-chloroform-acetone	51	28.3	This work
	123*	20.3	12
Ethanol-benzene-cyclohexane	18	14.1	38
Ethanol-benzene-tetrachloromethane	54	27.0	This work
Ethanol-toluene-cyclohexane	8	26.7	38
Ethanol-p-xylene-cyclohexane	59	17.2	20
Ethanol-ethyl acetate-cyclohexane	51	26.8	This work
1-Propanol-ethyl acetate-cyclohexane	55	26.5	This work
1-Propanol-p-xylene-cyclohexane	42	10.9	20
2-Propanol-benzene-cyclohexane	67	16.7	15
2-Propanol-ethyl acetate-cyclohexane	57	19.4	This work
2-Propanol-toluene-cyclohexane	56	11.9	18
2-Propanol-p-xylene-cyclohexane	55	17.9	20

* at 50°C

NRTL式に替えた会合溶液モデルを提出した。そして、アルコールを含む溶液の混合熱を全組成範囲にわたって表わすことができた。

本章で提出した会合溶液モデルから得られる計算値と第1章で得られた混合熱データに既存の混合熱データをも含めた測定値とを比較することにより、ここで提出した会合溶液モデルの適用性が明らかになった。

3 - 5 使用記号と参考文献

Nomenclature

A,B,C	= alcohol and non-associating components	[—]
A_i	= parameters of Redlich-Kister equation	[J·mol ⁻¹]
C_{IJ}	= constants of Eqs.(3-19), (3-30)	[J·mol ⁻¹]
D_{IJ}	= constants of Eqs.(3-19), (3-30)	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
G_{JI}	= NRTL coefficient defined by $\exp(-\alpha_{JI}\tau_{JI})$	[—]
g^E	= excess Gibbs free energy	[J·mol ⁻¹]
g_{JI}	= binary energy parameter	[J·mol ⁻¹]
h	= molar enthalpy	[J·mol ⁻¹]
h_2	= enthalpy of formation of alcohol dimer	[J·mol ⁻¹]
h_A	= enthalpy of hydrogen-bond formation for alcohol i-mer	[J·mol ⁻¹]
h_{A_iB}, h_{A_iC}	= enthalpy of formation of chemical complexes A_iB and A_iC	[J·mol ⁻¹]
h_{BC}, h_{B_2C}	= enthalpy of formation of chemical complexes B_1C_1 and B_2C_1	[J·mol ⁻¹]
K_2	= equilibrium constant for dimer formation	[—]
K_3	= equilibrium constant for open-chain trimer formation	[—]
K	= equilibrium constant for open chain i-mer formation, (i>3)	[—]
K_{cy}	= equilibrium constant for cyclization of open chain i-mer as defined by θ/i , (i>4)	[—]
K_{A_iB}, K_{A_iC}	= equilibrium constant for formation of chemical complexes A_iB and A_iC	[—]
K_{BC}, K_{B_2C}	= equilibrium constant for formation of chemical complexes B_1C_1 and B_2C_1	[—]
n	= number of moles	[mol]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	= stoichiometric sum	[—]

T = absolute temperature [K]

x_I = liquid-phase mole fraction of component I [—]

Greek letters

α = nonrandomness parameters of NRTL equation [—]

β = coefficient as defined by Eq.(3-A5) [—]

γ = activity coefficient [—]

θ = constant related to K_{cy} [—]

τ_{JI} = coefficient as defined by $(g_{JI}-g_{II})/RT$ [—]

Subscripts

A_1, A_i = alcohol monomer and i-mer

$A_i B, A_i B_1$ = chemical complex between alcohol i-mer and component B

A, B, C = alcohol and non-associating components, respectively

$A_i C, A_i C_1$ = chemical complex between alcohol i-mer and component C

B_1 = monomer of component B

BC, $B_1 C_1$ = 1:1 complex between components B and C

$B_2 C, B_2 C_1$ = 2:1 complex between components B and C

C_1 = monomer of component C

chem = chemical

f = formation

phys = physical

I, J, K = components

Superscripts

E = excess

* = pure alcohol

∞ = infinite dilution of alcohol

Literature cited

- 1) Apelblat, A., A. Tamir and M. Wagner : Fluid Phase Equilibria, 4, 229 (1980).
- 2) Arm, H. and D. Bankay : Helv. Chim. Acta, 51, 1243 (1968).
- 3) Arm, H., D. Bankay, R. Schaller and M. Warti : Helv. Chim. Acta, 49, 2598 (1966).
- 4) Grolier, J.P.E. and A. Viallard : Int. Data Ser., A, 20 (1973).
- 5) Grolier, J.P.E. and A. Viallard : Int. Data Ser., A, 113 (1973).
- 6) Hsu, K.Y. and H.L. Clever : J. Chem. Thermodyn., 7, 435 (1975).
- 7) Kearns, E.R. : J. Phys. Chem., 65, 314 (1961).
- 8) Lien, T.R. : Ph.D. Thesis, University of Toronto, Toronto, Ontario, 1972.
- 9) McGlashan, M.L. and R.P. Rastogi : Trans. Faraday Soc., 54, 469 (1958).
- 10) McGlashan, M.L., D. Stubbley and H. Watts : J. Chem. Soc. (A) 673 (1969).
- 11) Moelwyn-Huges, E.A. and R.W. Missen : J. Phys. Chem., 61, 518 (1957).
- 12) Morris, J.W., P.J. Mulvey, M.M. Abbott and H.C. Van Ness : J. Chem. Eng. Data, 20, 403 (1975).
- 13) Mrazek, R.V. and H.C. Van Ness : AIChE J., 7, 190 (1961).
- 14) Mueller, C.R. and E.R. Kearns : J. Phys. Chem., 62, 1441 (1958).
- 15) Nagata, I., K. Fujiwara and Y. Ogasawara : J. Chem. Thermodyn., 10, 1201 (1978).
- 16) Nagata, I., Y. Kawamura, H. Asano and K. Fujiwara : Fluid Phase Equilibria, 1, 211 (1977-78).
- 17) Nagata, I., Y. Kawamura, H. Asano, K. Fujiwara and Y. Ogasawara : Z. Phys. Chem. (Leipzig), 259, 1109 (1978).
- 18) Nagata, I., Y. Kawamura, Y. Ogasawara and S. Tokuriki : J. Chem. Thermodyn., 12, 223 (1980).
- 19) Nagata, I. and K. Kazuma : J. Chem. Eng. Data, 22, 79 (1977).
- 20) Nagata, I. and Y. Ogasawara : Thermochim. Acta, 52, 155 (1982).
- 21) Nagata, I., T. Yamada and S. Nakagawa : J. Chem. Eng. Data, 20, 271 (1975).
- 22) Nagata, I., T. Ohta and T. Takahashi : J. Chem. Eng. Japan, 5, 227 (1972).

- 23) Nagata, I. and K. Tamura : Fluid Phase Equilibria, 15, 67 (1983).
- 24) Nagata, I. and K. Tamura : J. Chem. Thermodyn., 16, 975 (1984).
- 25) Nagata, I. and K. Tamura : J. Chem. Thermodyn., 17, 747 (1985).
- 26) Nagata, I. and K. Tamura : J. Chem. Thermodyn., 18, 39 (1986).
- 27) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Thermochim. Acta, 47, 315 (1981).
- 28) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Fluid Phase Equilibria, 8, 75 (1982).
- 29) Nagata, I. and K. Tamura : Fluid Phase Equilibria, 15, 67 (1983).
- 30) Nagata, I., T. Yamada and S. Nakagawa : J. Chem. Eng. Data, 20, 271 (1975).
- 31) Nelder, J.A. and R. Mead : Comput. J., 7, 308 (1965).
- 32) Otterstedt, J.E.A. and R.W. Missen : Trans. Faraday Soc., 58, 879 (1962).
- 33) Prausnitz, J.M. : "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- 34) Prigogine, I. and R. Defay : "Classical Thermodynamics", Longmans Green and Co., London, 1954.
- 35) Renon, H. and J.M. Prausnitz : AIChE J., 14, 135 (1968).
- 36) Sassa, Y. and T. Katayama : J. Chem. Eng. Japan, 6, 31 (1973).
- 37) Savini, C.G., D.R. Winterhalter and H.C. Van Ness : J. Chem. Eng. Data, 10, 171 (1965).
- 38) Schnaible, H.W. : Ph.D. Dissertation, Purdue Univ., Lafayette, IN, 1955.
- 39) Stokes, R.H. and M. Adamson : J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 73, 1232 (1977).
- 40) Stokes, R.H. : J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 73, 1140 (1977).
- 41) Stokes, R.H. and C. Burfitt : J. Chem. Thermodyn., 5, 623 (1973).
- 42) Stokes, R.H. and H.T. French : J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 76, 537 (1980).

Appendix I

過剰Gibbs 自由エネルギーの表現式

過剰Gibbs 自由エネルギーおよび活量係数は、会合による化学的寄与と物理的相互作用による物理的寄与の和により表わされる。

$$g^E = g_{\text{chem}}^E + g_{\text{phys}}^E \quad (3-A1)$$

PrigogineとDefay³⁴⁾により溶液中の会合成分の化学ポテンシャルはモノマーの化学ポテンシャルに等しいことが示されているので、過剰Gibbs 自由エネルギーの化学的寄与による項は、理想会合溶液理論に基づくと、

$$g_{\text{chem}}^E = x_A \ln\left(\frac{x_{A1}}{x_A^* x_A}\right) + x_B \ln\left(\frac{x_{B1}}{x_B}\right) \quad (3-A2)$$

で与えられる。式中のモノマーのモル分率は、Eqs. (3-13)~(3-15)から求められる。物理的寄与による項は、本文中と同じ理由から、NRTL式で与えられるとした。

$$g_{\text{phys}}^E = x_A x_B \left[\frac{\tau_{BA} G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} + \frac{\tau_{AB} G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} \right] \quad (3-A3)$$

ここで、

$$\tau_{BA} = (g_{BA} - g_{AA})/RT, \quad \tau_{AB} = (g_{AB} - g_{BB})/RT \quad (3-A4)$$

$$G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA} \tau_{BA}), \quad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB} \tau_{AB})$$

Appendix II

赤外線吸収スペクトルデータによるアルコールの自由水酸基の割合に対する表現式

アルコールの自己会合度を知ることができれば平衡定数を求めることができるので、本研究では、エタノール、1-プロパノールの自己会合の平衡定数を求める際、アルコール-飽和炭化水素系溶液におけるアルコールの水酸基の赤外線吸収スペクトルデータを利用した。この赤外線吸収スペクトルデータを用いると、自己会合に関与していない自由な水酸基の数をアルコール分子の量論数に対する割

合（アルコールの自由水酸基の分率）として表わすことができる。飽和炭化水素中でのアルコールの自由水酸基の分率は、

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i}(\text{linear})}{\sum_{i=1}^{\infty} i x_{A_i}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} i x_{A_i}(\text{cyclic})}$$

$$= \frac{x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + K_2 K_3 x_{A_1}^3 / (1 - K x_{A_1})}{x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + K_2 K_3 x_{A_1}^3 [(3 - 2K x_{A_1}) / (1 - K x_{A_1})^2 + \theta (K x_{A_1})^2 / (1 - K x_{A_1})]}$$

(3-A5)

で表わされる。また、アルコールモノマーはEqs. (3-13)～(3-15)の物質収支式を解くことにより得られる。したがって、Eq. (3-A5)の右辺はアルコールの自己会合の平衡定数のみ与えられれば計算することができる。

第 4 章

アルコールとアセトニトリルを含む 溶液の混合熱

4-1 緒言

第 2 章と第 3 章では、それぞれ、アセトニトリルあるいはアルコールのどちらか一方を含む溶液の混合熱について取り扱ってきた。この章では、アセトニトリルとアルコールを両方とも含む溶液の混合熱についての解析を試みる。

この章の解析で用いる会合溶液モデルは、第 2 章で示されたアセトニトリルの自己会合と第 3 章で示されたアルコールの自己会合に加えて、アセトニトリルとアルコール間の異種分子間会合を新しく考慮することにより、前章までに示してきた会合溶液モデルを一つに連結した。そして、アルコールとアセトニトリルを含む混合熱データと会合溶液モデルによる計算値とを比較することにより、本章で提出する会合溶液モデルの妥当性について検討する。

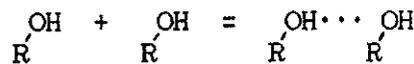
本研究で対象とした混合熱データは、第 1 章で示した測定データについてである。ただし、アルコールとベンゼンから成る 2 成分系溶液の混合熱データには、Mrazek と Van Ness⁴⁾ の測定したデータを用いた。

4-2 会合溶液モデルに基づいた混合熱表現式

4-2-1 2 成分系溶液の混合熱表現式

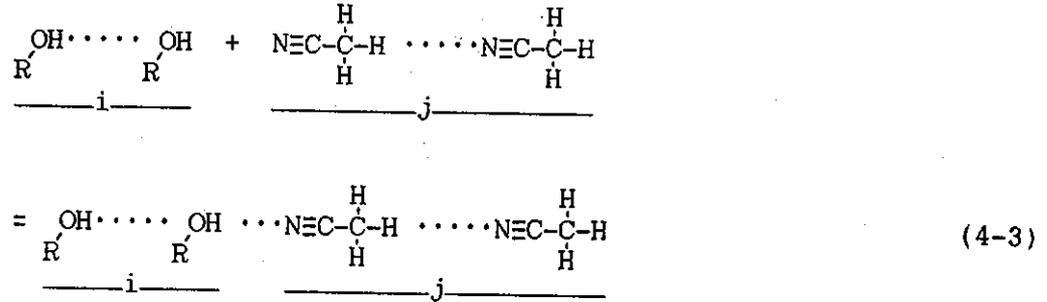
この章では、アルコールとアセトニトリルを含む溶液に対して、次の会合溶液モデルを仮定する。第 3 章で示されたように、アルコールは水酸基による水素結合のため溶液中で鎖状ポリマーおよびこれと平衡にある環状ポリマーを形成する。また、第 2 章で示されたように、アセトニトリルはアセトニトリル分子中の双極子により環状ダイマーと鎖状ポリマーを形成する。アルコールを A、アセトニトリルを B で表わすと次のようにモデル化される。

$$A_1 + A_1 = A_2, \quad K_2 = x_{A_2} / x_{A_1}^2$$



$$A_1 + A_2 = A_3, \quad K_3 = x_{A_3} / x_{A_2} x_{A_1}$$

$$A_i(\text{linear}) + B_j(\text{linear}) = A_i B_j, \quad K_{A_i B_j} = x_{A_i B_j} / x_{A_i} x_{B_j}, \quad (i \geq 1, j \geq 2)$$



これらの平衡定数は、分子種のモル分率を用いて定義される。また、平衡定数の温度依存性は van't Hoff の式に従う。

$$\frac{\partial \ln K_2}{\partial (1/T)} = -h_2/R, \quad \frac{\partial \ln K_3}{\partial (1/T)} = -(2h_A - h_2)/R, \quad \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -h_A/R,$$

$$\frac{\partial \ln \theta}{\partial (1/T)} = -h_A/R, \quad \frac{\partial \ln K'_B}{\partial (1/T)} = -h'_B/R, \quad \frac{\partial \ln K_B}{\partial (1/T)} = -h_B/R,$$

$$\frac{\partial \ln K_{A_i B}}{\partial (1/T)} = -h_{A_i B}/R, \quad \frac{\partial \ln K_{A_i B_j}}{\partial (1/T)} = -h_{A_i B_j}/R \quad (4-4)$$

混合熱は、いままでの各章で表わされているとおり化学的寄与と物理的寄与の2つの寄与の和で表わされる。

$$h^E = h_{\text{chem}}^E + h_{\text{phys}}^E \quad (4-5)$$

混合熱の化学的寄与は混合後の溶液のもつエンタルピーと混合前の純アルコール状態の溶液のもつエンタルピーおよび純アセトニトリル状態の溶液のもつエンタルピーの差により定義される。

$$h_{\text{chem}}^E = h_f - x_A h_{fA}^* - x_B h_{fB}^* \quad (4-6)$$

混合後の溶液のもつエンタルピーは、

$$\begin{aligned}
 h_f = & [h_2(n_{A_2} + n_{A_2 B_1} + \sum_{j=1}^{\infty} n_{A_2 B_j}) + h_A \{ \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_i}(\text{linear}) \\
 & + \sum_{i=5}^{\infty} i n_{A_i}(\text{cyclic}) + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_i B_1} + \sum_{i=3}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} n_{A_i B_j} \}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + h_{A_i B} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_i B_1} + h_{A_i B_j} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} n_{A_i B_j} + h'_B n_{B_2} (\text{cyclic}) \\
& + h_B \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} (j-1) n_{B_j} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} (j-1) n_{A_i B_j} \right\} / (n_A + n_B) \quad (4-7)
\end{aligned}$$

ここで、 n_A, n_B は成分 A, B のモル数で、

$$\begin{aligned}
n_A &= \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} i n_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} i n_{A_i B_j} \\
n_B &= 2n_{B_2} (\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} j n_{B_j} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} j n_{A_i B_j} \quad (4-8)
\end{aligned}$$

である。平衡定数とモノマーのモル分率を使うことにより、Eq. (4-7)は、

$$\begin{aligned}
h_f &= \left\{ \left(1 + K_{A_i B} x_{B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \left(h_2 K_2 x_{A_1}^2 + \frac{h_A K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right) \right. \\
&+ \frac{h_A K_2 K_3 K^2 e x_{A_1}^5}{(1-z)} \\
&+ \left. \left(1 + K_{A_i B_j} (x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)}) \right) \frac{h_B K_B x_{B_1}^2}{(1-w)^2} \right. \\
&+ \frac{h'_B K'_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \\
&+ \left. \left(x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right) \left(h_{A_i B} K_{A_i B} x_{B_1} + \frac{h_{A_i B_j} K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \right\} / S \quad (4-9)
\end{aligned}$$

ここで、 $z = K x_{A_1}, w = K_B x_{B_1}$ であり、量論和 S は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
S &= \left\{ \left(1 + K_{A_i B} x_{B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \left(x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right) \right. \\
&+ \frac{K_2 K_3 K^2 e x_{A_1}^5}{(1-z)} \\
&+ \left. \left(K_{A_i B} x_{B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right) \left(x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right) \right. \\
&+ \left. 2K'_B x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2} \right\} \quad (4-10)
\end{aligned}$$

混合前の純アルコール状態の溶液の持つエンタルピーは、

$$h_{fA}^* = \{h_{A_2} K_2 x_{A_1}^{*2} + \frac{h_A K_2 K_3 x_{A_1}^{*3} (3-2z^*)}{(1-z^*)^2} + \frac{h_A K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^{*5}}{(1-z^*)}\} / S_A^* \quad (4-11)$$

である。また、純アセトニトリル状態の溶液の持つエンタルピーは、

$$h_{fB}^* = \{h_{B_2} K'_2 x_{B_1}^{*2} + \frac{h_B K_B x_{B_1}^{*2}}{(1-w^*)^2}\} / S_B^* \quad (4-12)$$

である。 $z^* = K x_{A_1}^*$, $w^* = K_B x_{B_1}^*$ であり、量論和Sは、純粋アルコールとアセトニトリル状態では、それぞれ、次式となる。

$$S_A^* = x_{A_1}^* + 2K_2 x_{A_1}^{*2} + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^{*3} (3-2z^*)}{(1-z^*)^2} + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^{*5}}{(1-z^*)} \quad (4-13)$$

$$S_B^* = 2K'_2 x_{B_1}^{*2} + \frac{x_{B_1}^*}{(1-w^*)^2} \quad (4-14)$$

したがって、Eq.(4-6)に Eqs.(4-9), (4-11), (4-12)を代入すると混合熱の化学的寄与を表わす式が得られる。溶液中の溶液成分のモル分率は成分モノマーのモル分率に関係づけられている。

$$\begin{aligned} x_A &= n_A / (n_A + n_B) \\ &= \left[\left\{ 1 + K_{A_1 B} x_{B_1} + \frac{K_{A_1 B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right\} \left\{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^5}{(1-z)} \right] / S \end{aligned} \quad (4-15)$$

$$\begin{aligned} x_B &= n_B / (n_A + n_B) \\ &= \left[\left\{ K_{A_1 B} x_{B_1} + \frac{K_{A_1 B_j} K_B x_{B_1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right\} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right\} \right. \\ &\quad \left. + 2K'_2 x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2} \right] / S \end{aligned} \quad (4-16)$$

また、溶液中に存在するすべての分子種のモル分率の和は1であるので次式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} x_{A_i B_j} \\
 & + x_{B_2} (\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j} \\
 & = \left(1 + K_{A_1 B} x_{B_1} + \frac{K_{A_1 B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) (x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)}) \\
 & - \frac{K_2 K_3 \theta}{K^3} (\ln(1-z) + z + z^2/2 + z^3/3 + z^4/4) \\
 & + K'_B x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)} = 1 \tag{4-17}
 \end{aligned}$$

純粋状態でのアルコールとアセトニトリルのモノマーのモル分率は、それぞれ、次式から得ることができる。

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i}^* (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i}^* (\text{cyclic}) \\
 & = x_{A_1}^* + K_2 x_{A_1}^{*2} + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^{*3}}{(1-z^*)} \\
 & - \frac{K_2 K_3 \theta}{K^3} (\ln(1-z^*) + z^* + z^{*2}/2 + z^{*3}/3 + z^{*4}/4) = 1 \tag{4-18}
 \end{aligned}$$

$$x_{B_2} (\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j} = K'_B x_{B_1}^{*2} + \frac{x_{B_1}^*}{(1-w^*)} = 1 \tag{4-19}$$

物理的寄与は、今までの各章で使われて来たNRTL式により表わされる。

$$\begin{aligned}
 h_{\text{phys}}^E = R x_A x_B \left[\frac{\tau'_{BA} G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} + \frac{\tau'_{AB} G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} \right. \\
 \left. - \alpha_{AB} \left(\frac{x_A \tau'_{BA} G_{BA} \tau_{BA}}{(x_A + x_B G_{BA})^2} + \frac{x_B \tau'_{AB} G_{AB} \tau_{AB}}{(x_B + x_A G_{AB})^2} \right) \right] \tag{4-20}
 \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 \tau_{BA} &= (g_{BA} - g_{AA})/RT, & \tau_{AB} &= (g_{AB} - g_{BB})/RT \\
 G_{BA} &= \exp(-\alpha_{BA} \tau_{BA}), & G_{AB} &= \exp(-\alpha_{AB} \tau_{AB}) \tag{4-21}
 \end{aligned}$$

$$\tau'_{BA} = \frac{\partial \tau_{BA}}{\partial (1/T)}, \quad \tau'_{AB} = \frac{\partial \tau_{AB}}{\partial (1/T)}$$

また、 α は 0.3に固定される。エネルギーパラメータは、温度の一次関数と仮定してパラメータC, Dを用いると

$$\varepsilon_{BA} - \varepsilon_{AA} = C_{BA} + D_{BA}(T - 273.15) \quad (4-22)$$

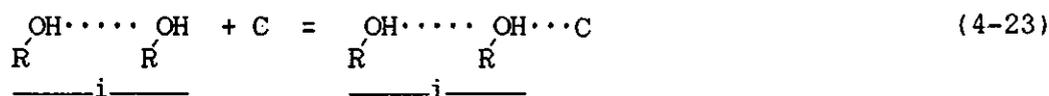
$$\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{BB} = C_{AB} + D_{AB}(T - 273.15)$$

で表わされるものとする。

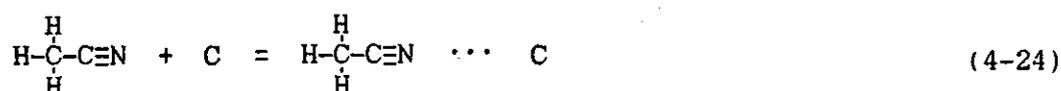
4-2-2 3成分系溶液の混合熱表現式

アルコール(A)とアセトニトリル(B)に極性成分(C)を加えた3成分系溶液を考える。この場合、会合様式は Eqs.(4-1)~(4-3)に加えて、アルコールと極性成分間の錯体およびアセトニトリルと極性成分間の錯体が付け加えられる。ここで、アルコールと極性成分間およびアセトニトリルと極性成分間の錯体会合様式は、第2, 3章で示されたEq.(2-3)とEq.(3-3)により、それぞれ表わされる。

$$A_i(\text{linear}) + C_1 = A_i C_1, \quad K_{A_i C} = x_{A_i C_1} / x_{A_i} x_{C_1}, \quad (i \geq 1)$$



$$B_1 + C_1 = B_1 C_1, \quad K_{BC} = x_{B_1 C_1} / x_{B_1} x_{C_1}$$



ただし、3成分間の相互作用に関しては、今までの各章の取り扱いと同様な観点から考えないものとした。3成分系溶液における混合熱も2成分系溶液の場合と同様に化学的寄与と物理的寄与の和としてEq.(4-5)で表現できる。化学的寄与は、Eq.(4-6)で定義され、混合後の3成分溶液のもつエンタルピーはEq.(4-25)で与えることができる。

$$h_f = \{h_2(n_{A_2} + n_{A_2 B_1} + n_{A_2 C_1} + \sum_{j=1}^{\infty} n_{A_2 B_j}) \\ + h_A \{ \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_i}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} i n_{A_i}(\text{cyclic}) \}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_i B_1} + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_i C_1} + \sum_{i=3}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} (i-1)n_{A_i B_j} \\
& + h_{A_i B} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_i B_1} + h_{A_i C} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_i C_1} + h_{A_i B_j} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} n_{A_i B_j} \\
& + h'_B n_{B_2}(\text{cyclic}) + h_B \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} (j-1)n_{B_j} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} (j-1)n_{A_i B_j} \right\} \\
& + h_{BC} n_{B_1 C_1} / (n_A + n_B + n_C) \tag{4-25}
\end{aligned}$$

ここで、 n_A, n_B, n_C は、成分 A, B, C のモル数で、Eq.(2-26) で与えられる。

$$\begin{aligned}
n_A &= \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} i n_{A_i}(\text{cyclic}) \\
& + \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} i n_{A_i C_1} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} i n_{A_i B_j} \\
n_B &= 2n_{B_2}(\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} j n_{B_j} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} j n_{A_i B_j} + n_{B_1 C_1} \\
n_C &= n_{C_1} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_i C_1} + n_{B_1 C_1} \tag{4-26}
\end{aligned}$$

さらに、Eq.(4-25) は、平衡定数とモノマーのモル分率を用いて整理すると、

$$\begin{aligned}
h_f &= \left\{ \left(1 + K_{A_i B} x_{B_1} + K_{A_i C} x_{C_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \left(h_2 K_2 x_{A_1}^2 + \frac{h_A K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right) \right. \\
& + \frac{h_A K_2 K_3 K_2^2 x_{A_1}^5}{(1-z)} + \left. \left(1 + K_{A_i B_j} (x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)}) \right) \frac{h_B K_B x_{B_1}^2}{(1-w)^2} \right. \\
& + h'_B K'_B x_{B_1}^2 + \left. \left(x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right) \right. \\
& \times \left. \left(h_{A_i B} K_{A_i B} x_{B_1} + h_{A_i C} K_{A_i C} x_{C_1} + \frac{h_{A_i B_j} K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) + h_{BC} K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} \right\} / S \tag{4-27}
\end{aligned}$$

となる。ここで、 $z=Kx_{A_1}, w=K_B x_{B_1}$ であり、化学量論和 S は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
S &= \left(1 + K_{A_i B} x_{B_1} + K_{A_i C} x_{C_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \\
& \times \left(x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A1}^5}{(1-z)} \\
& + \left\{ K_{A_1 B} x_{B1} + K_{A_1 C} x_{C1} + \frac{K_{A_1 B_j} K_B x_{B1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right\} (x_{A1} + K_2 x_{A1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A1}^3}{(1-z)}) \\
& + 2K_B' x_{B1}^2 + \frac{x_{B1}}{(1-w)^2} + 2K_{BC} x_{B1} x_{C1} + x_{C1} \quad (4-28)
\end{aligned}$$

混合前の純アルコール状態および純アセトニトリル状態での溶液のもつエンタルピーはそれぞれ，Eqs.(4-11)，(4-12)で示される．したがって，3成分溶液の混合熱の化学的寄与はEq.(4-27)とEqs.(4-11)，(4-12)をEq.(4-6)に代入すると得られる．

溶液中の溶液成分のモル分率と成分モノマーのモル分率の関係は，次式で与えられる．

$$\begin{aligned}
x_A &= n_A / (n_A + n_B + n_C) \\
&= \left[\left(1 + K_{A_1 B} x_{B1} + K_{A_1 C} x_{C1} + \frac{K_{A_1 B_j} K_B x_{B1}^2}{(1-w)} \right) \right. \\
&\quad \left. \times \left(x_{A1} + 2K_2 x_{A1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A1}^5}{(1-z)} \right) \right] / S \quad (4-29)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_B &= n_B / (n_A + n_B + n_C) \\
&= \left[\left\{ K_{A_1 B} x_{B1} + \frac{K_{A_1 B_j} K_B x_{B1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right\} \left(x_{A1} + K_2 x_{A1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A1}^3}{(1-z)} \right) \right. \\
&\quad \left. + 2K_B' x_{B1}^2 + \frac{x_{B1}}{(1-w)^2} + K_{BC} x_{B1} x_{C1} \right] / S \quad (4-30)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_C &= n_C / (n_A + n_B + n_C) \\
&= \left[K_{A_1 C} x_{C1} \left(x_{A1} + K_2 x_{A1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A1}^3}{(1-z)} \right) + K_{BC} x_{B1} x_{C1} + x_{C1} \right] / S \quad (4-31)
\end{aligned}$$

また、溶液中に存在するすべての分子種のもル分率は1であるので次式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i C_1} \\
 & + \sum_{i=1, j=2}^{\infty} x_{A_i B_j} + x_{B_2} (\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j} + x_{B_1 C_1} + x_{C_1} \\
 & = (1 + K_{A_i B} x_{B_1} + K_{A_i C} x_{C_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)}) (x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)}) \\
 & - \frac{K_2 K_3 \theta}{K} (\ln(1-z) + z + z^2/2 + z^3/3 + z^4/4) \\
 & + K_B' x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + x_{C_1} = 1 \tag{4-32}
 \end{aligned}$$

したがって、溶液成分モノマーのもル分率は、Eqs. (4-29)~(4-32)から得られる。純粋状態でのアルコールとアセトニトリルのモノマーのもル分率は、それぞれ、Eqs. (4-18), (4-19) から得ることができる。

物理的寄与はNRTL式により表わされる。

$$h_{\text{phys}}^E = R \sum_{I=A}^c x_I \left[\frac{\sum_{J=A}^c x_J \frac{\partial(\tau_{JI} G_{JI})}{\partial(1/T)}}{\sum_{K=A}^c G_{KI} x_K} - \frac{\sum_{J=A}^c \tau_{JI} G_{JI} x_J \sum_{K=A}^c x_K \frac{\partial(G_{KI})}{\partial(1/T)}}{(\sum_{K=A}^c G_{KI} x_K)^2} \right] \tag{4-33}$$

ここで、

$$\tau_{JI} = (g_{JI} - g_{II})/RT \tag{4-34}$$

$$G_{JI} = \exp(-\alpha_{JI} \tau_{JI})$$

α は0.3であり、エネルギーパラメータは、パラメータC, Dを用いて次式で表わされる。

$$g_{JI} - g_{II} = C_{JI} + D_{JI} (T - 273.15) \tag{4-35}$$

4-3 計算結果と考察

計算に用いたアルコールならびにアセトニトリルの自己会合の平衡定数と形成エンタルピーは、すでに前章で示した値と同じである。また、アルコールと極性成分間およびアセトニトリルと極性成分間の異種分子間会合についても同じである。Tables 4-1, 4-2に改めてその値を示した。本章では、アルコールとアセトニトリル間の異種分子間会合における平衡定数と形成エンタルピーだけを決定した。アルコールとアセトニトリル間の異種分子間会合のモデルを選択にあたり、アルコールとアセトニトリル間に3通りの A_1B_j の異種分子間における会合様式を考えた。(1)アルコールとアセトニトリル間に*i*対*j*の一種類の異種分子間会合、(2)アルコールとアセトニトリル間に1対1と*i*対*j*の二種類の異種分子間会合、(3)アルコールとアセトニトリル間に*i*対1と*i*対*j*の二種類の異種分子間会合を仮定した。形成エンタルピーについては、無限希釈の混合熱の差を考慮にいれ、 $-22.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ および $-16.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ に固定した。そして、異種分子間会合の平衡定数を変化させることにより、アルコール-アセトニトリル系溶液の混合熱 h^E と過剰Gibbs自由エネルギー g^E (表現式はAppendixに示した)両方とも表わすことができるように会合様式とその値を選んだ。会合様式を選択するためのモデル計算の結果を混合熱(エタノール-アセトニトリル系 25°C)の場合をFig.4-1(a)、過剰Gibbs自由エネルギー(エタノール-アセトニトリル系 40°C ²⁰⁾)の場合をFig.4-1(b)に示す。

両図から、(1)のモデルは形成エンタルピーを変えずに異種分子間会合定数を大きくすると h^E は大きくなり、 g^E は小さくなる。また、形成エンタルピーの絶対値を大きくすると h^E は小さくなるのがわかる。異種分子間会合定数を2つにした場合も同じような傾向を示すが、(3)のモデルによると、アルコールの濃度が希薄な部分では A_1B の平衡定数の値が大きく支配的に作用するため、化学的寄与は希薄な部分に少し偏曲している。図に示めしていないけれども、(2)のモデルはその中間であった。

これらの3つのモデルで混合熱、過剰Gibbs自由エネルギーを計算してみた。その結果、2成分系の相関においては際立った違いはなかったが、3成分系の計算においては大きな違いがでた。(1),(2)のモデルにより3成分系の混合熱を計算すると実験値と計算値の偏差は、非常に大きくなり、混合熱を表現できなかった。以上の結果から(3)のモデルを選択した。

2成分系溶液の混合熱の相関

Table 4-1 Association equilibrium constants and enthalpies of formation for self-associating components.

	Temp. [°C]	K_2 [—]	K_3 [—]	K [—]	θ [—]	$-h_2$ [kJ·mol ⁻¹]	$-h_A$ [kJ·mol ⁻¹]
Methanol	25	70	120	100	90	21.2	23.5
Ethanol	25	40	110	45	85	21.2	23.5

	Temp. [°C]	K'_B [—]	K_B [—]	$-h'_B$ [kJ·mol ⁻¹]	$-h_B$ [kJ·mol ⁻¹]
Acetonitrile	45	8.35	2.1	8.9	6.7

Table 4-2 Solvation equilibrium constants and enthalpies of complex formation between unlike molecules.

System (A-B)	Temp. [°C]	K_{A_iB} [—]	$K_{A_iB_j}$ [—]	$-h_{A_iB}$ [kJ·mol ⁻¹]	$-h_{A_iB_j}$ [kJ·mol ⁻¹]
Methanol-acetonitrile	40	80	75	22.0	16.8
Ethanol-acetonitrile	40	60	50	22.0	16.8
Methanol-benzene	55	3		8.2	
Methanol-chlorobenzene	55	3.5		6.5	
Ethanol-benzene	25	3.6		8.2	
Ethanol-chlorobenzene	25	4.2		6.5	
Acetonitrile-benzene	45	0.2*		5.2	
Acetonitrile-chlorobenzene	55	0.2*		4.3	

* 1:1 complex formation is assumed.

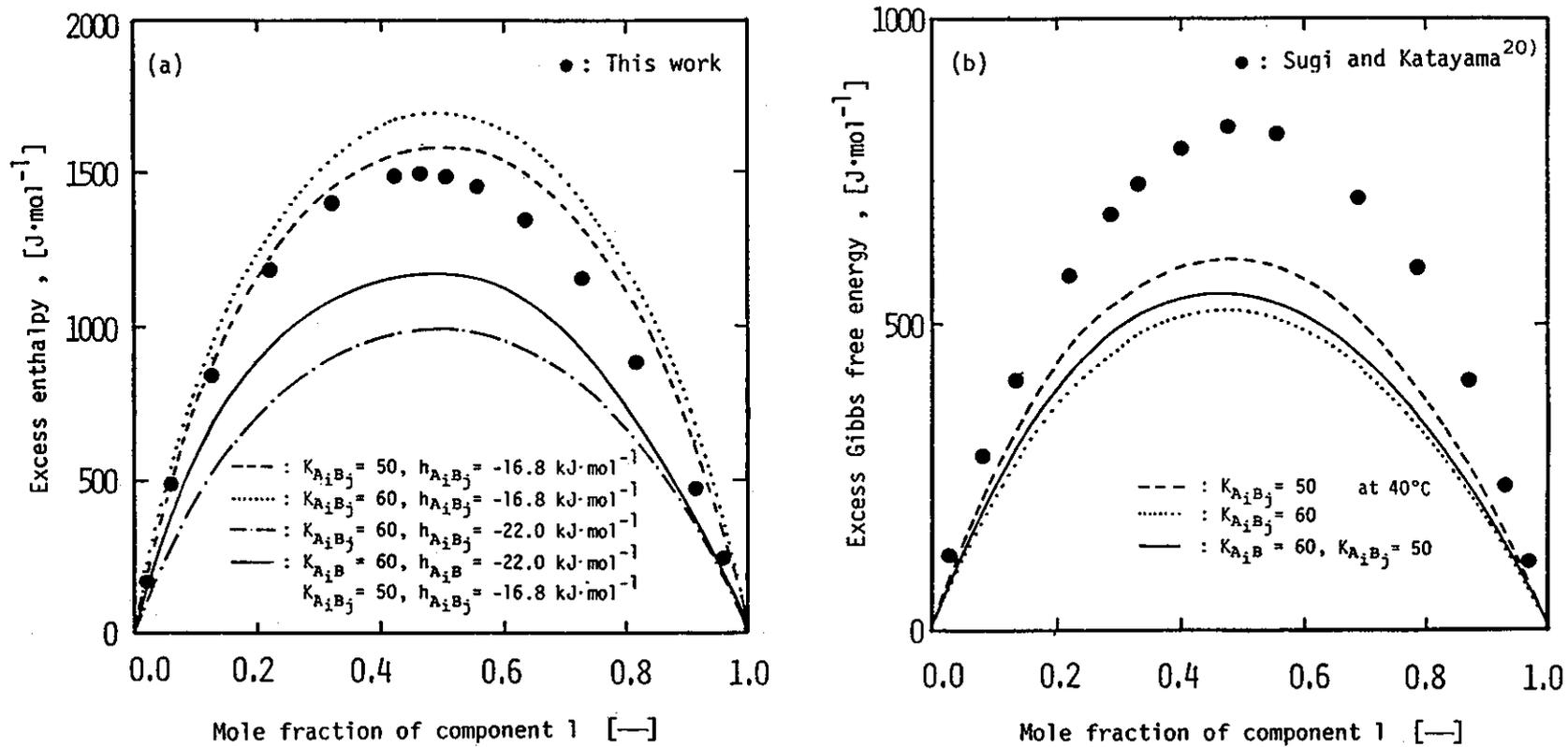


Fig. 4-1 Calculated results of chemical contributions for excess enthalpy at 25°C and excess Gibbs free energy at 40°C of ethanol(1)-acetonitrile(2).

2成分系溶液の混合熱を表わすために、物理項中のパラメータC、Dを混合熱の実験値と計算値の差の二乗和が最小になるように Simplex法¹⁷⁾を用いて求めた。得られたパラメータ、ならびに計算により得られた絶対算術平均誤差をTable 4-2に示した。Fig. 4-2には、アルコールとアセトニトリルを含む2成分溶液の35°Cにおける混合熱の計算結果を図示した。図中の破線は、化学的寄与を表わしている。Figs. 4-3, 4-4にはアルコールとアセトニトリルを含む3成分系溶液を構成している3つの2成分系溶液の混合熱の相関結果を示した。会合溶液モデルによる計算値は実験値を良く再現している。

3 成分系溶液の混合熱の計算

3成分溶液の混合熱は、3成分系を構成している3つの2成分系溶液の混合熱の相関により得られた三組のパラメータだけを用いて計算される。Table 4-4に実験値と計算値との絶対算術平均誤差を示した。4つの系の絶対算術平均誤差は、ほぼ $24.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。この結果は、第2章のアセトニトリルを含む場合、第3章のアルコールを含む場合の混合熱に対する結果と比較してもほぼ同程度に表現できたものと考えられる。計算結果から判断してアルコール-アセトニトリル間に2種類の異種分子間会合を仮定したことは妥当であり、この会合溶液モデルは、アルコールとアセトニトリルを含む溶液の混合熱に対して適用性を持っているものと思われる。

4-4 結言

この章では、第2章と第3章で提出された会合溶液モデルを、アルコールとアセトニトリルを含む溶液に拡張することを試みた。すなわち、アルコールとアセトニトリル間に異種分子間会合を考えてアルコールを含む溶液の場合とアセトニトリルを含む溶液の場合のそれぞれの会合溶液モデルを一つにまとめた。そして、この会合溶液モデルをアルコールとアセトニトリルを含む3成分系溶液に適用してみたところ、前章までに得られている計算結果とほぼ同程度に再現できることが分かった。

Table 4-3 Binary parameters and absolute arithmetic mean deviations as obtained from excess enthalpy data reduction.

System(A-B)	Temp. [°C]	No. of data points	Parameters					Absolute arith. mean deviation	Ref.
			C_{BA}	C_{AB}	D_{BA}	D_{AB}	α_{AB}		
			[J·mol ⁻¹]		[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]		[—]		
Methanol-acetonitrile	25	14	12657.50	7201.13	52.1690	27.1456	0.3	6.5	This work
	35	14	9549.63	4163.24	40.5798	15.8955	0.3	5.0	This work
Methanol-benzene	25	10	-9014.81	7014.57	-31.8433	29.6340	0.3	4.4	4
Methanol-chlorobenzene	25	18	5702.33	5141.71	25.1245	34.9752	0.3	8.5	This work
Ethanol-acetonitrile	25	14	-549.86	7853.52	-7.0321	31.0975	0.3	8.9	This work
	35	14	-831.07	9749.74	-3.5559	33.2319	0.3	5.2	This work
Ethanol-benzene	25	10	120.96	6986.55	4.6172	37.8916	0.3	1.7	4
Ethanol-chlorobenzene	25	17	7005.98	3913.31	34.9408	37.1529	0.3	6.3	This work
Acetonitrile-benzene	25	15	3320.51	-181.94	21.6210	-7.8097	0.3	1.3	16
Acetonitrile-chlorobenzene	25	16	6419.89	161.80	27.5282	-4.3432	0.3	3.3	This work

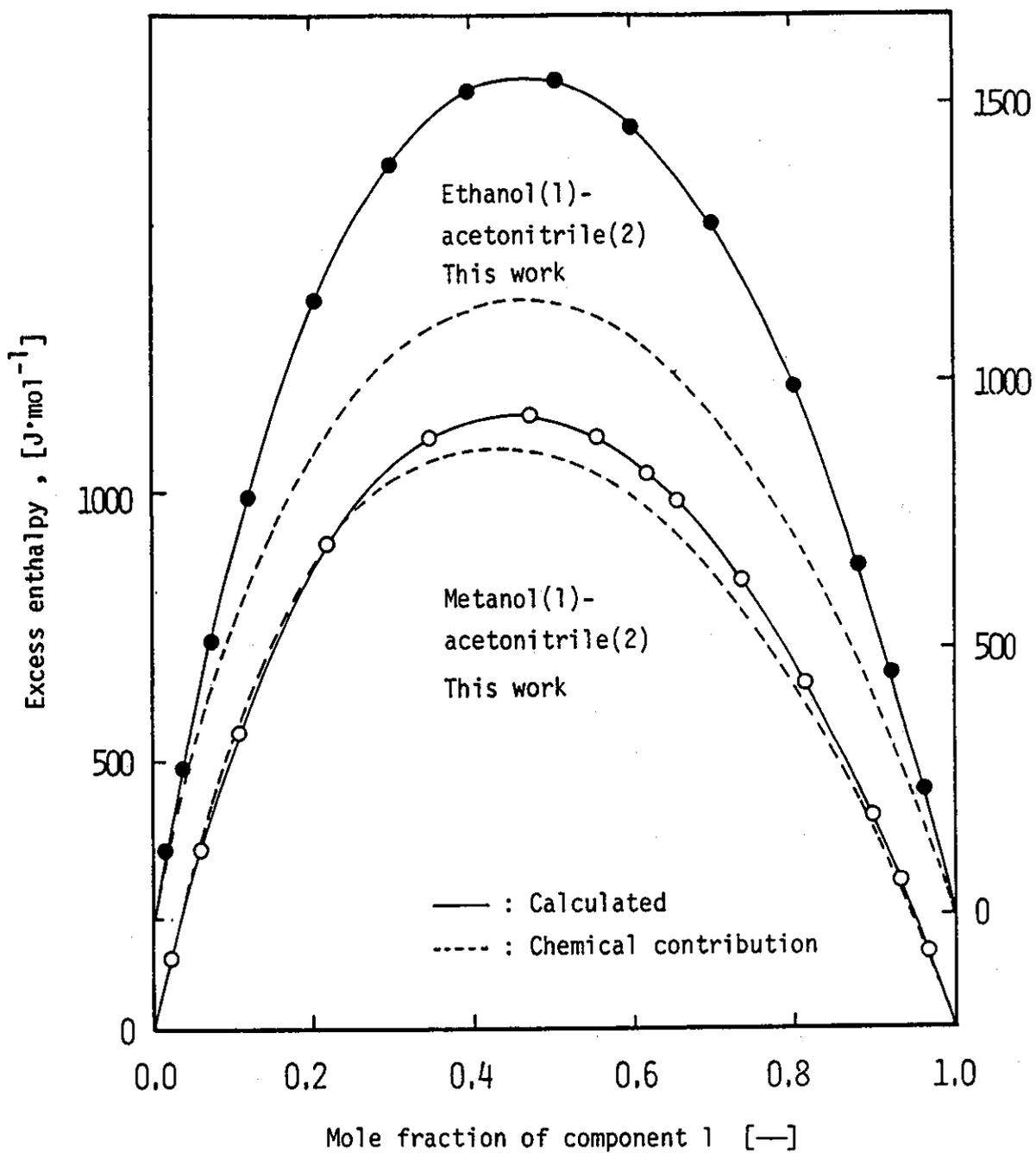


Fig. 4-2

Excess enthalpies for methanol(1)-acetonitrile(2) and ethanol(1)-acetonitrile(2) at 35°C. The ordinate for the ethanol-acetonitrile system is displaced upwards by 200 J·mol⁻¹ to avoid overlap.

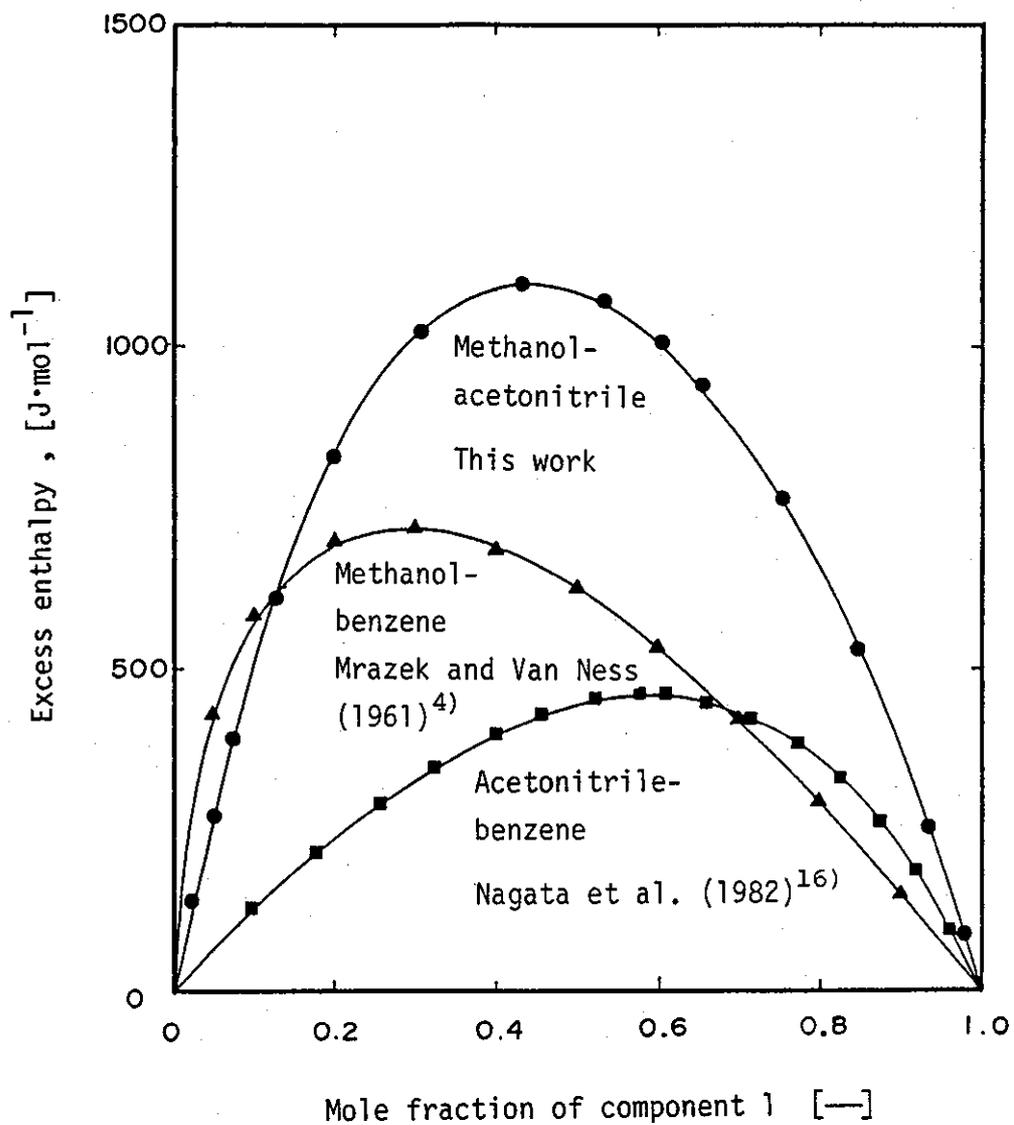


Fig. 4-3

Excess enthalpies at 25°C for three binary systems constituting ternary system methanol-acetonitrile-benzene

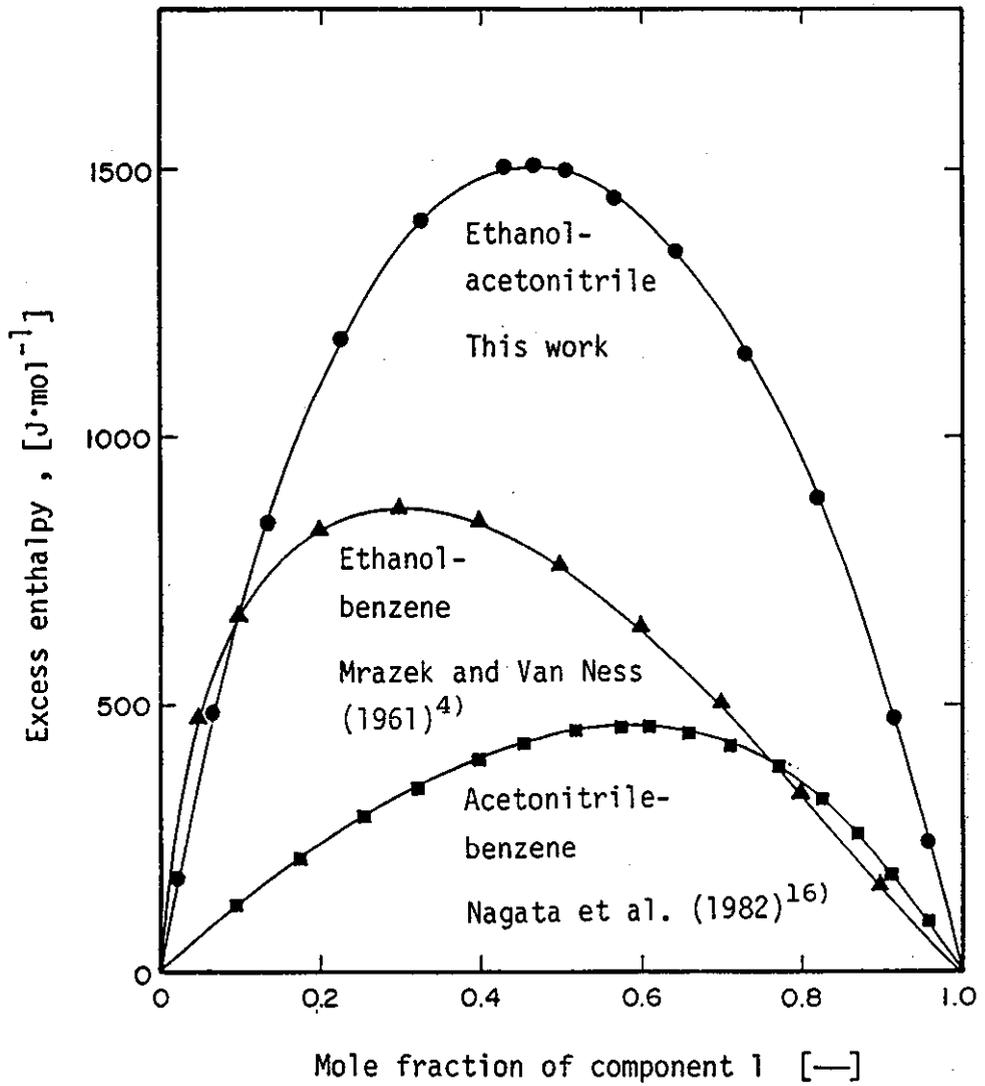


Fig. 4-4

Excess enthalpies at 25°C for three binary systems constituting ternary system ethanol-acetonitrile-benzene

Table 4-4 Predicted results for ternary excess enthalpies at 25°C.

System	No. of data points	Abs. arith. mean dev. [J·mol ⁻¹]	Ref.
Methanol-acetonitrile-benzene	55	27.0	This work
Methanol-acetonitrile-chlorobenzene	48	23.1	This work
Ethanol-acetonitrile-benzene	57	22.0	This work
Ethanol-acetonitrile-chlorobenzene	48	25.8	This work

4 - 5 使用記号と参考文献

Nomenclature

A,B,C	= alcohol, acetonitrile, and non-associating component	[—]
C_{IJ}	= constant of Eqs.(4-22), (4-35)	[J·mol ⁻¹]
D_{IJ}	= constant of Eqs.(4-22), (4-35)	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
G_{IJ}	= coefficient as defined by $\exp(-\alpha_{IJ}\tau_{IJ})$	[—]
g^E	= excess Gibbs free energy	[J·mol ⁻¹]
g_{IJ}	= binary interaction parameter	[J·mol ⁻¹]
h	= molar enthalpy	[J·mol ⁻¹]
h_2	= enthalpy of hydrogen-bond formation of alcohol dimer	[J·mol ⁻¹]
h_A	= enthalpy of hydrogen-bond formation of alcohol polymer including cyclic polymer	[J·mol ⁻¹]
$h_{A_i B_1}$	= enthalpy of formation of chemical complex $A_i B_1$ between alcohol i-mer and acetonitrile	[J·mol ⁻¹]
$h_{A_i B_j}$	= enthalpy of formation of chemical complex $A_i B_j$ between alcohol i-mer and acetonitrile j-mer	[J·mol ⁻¹]
$h_{A_i C_1}$	= enthalpy of formation of chemical complex $A_i C_1$ between alcohol i-mer and non-associating component	[J·mol ⁻¹]
h'_B	= enthalpy of formation for head-to-head dimerization of acetonitrile	[J·mol ⁻¹]
h_B	= enthalpy of formation for head-to-tail chain association of acetonitrile	[J·mol ⁻¹]
h_{BC}	= enthalpy of formation of chemical complex $B_1 C_1$ between acetonitrile and non-associating component	[J·mol ⁻¹]
K_2	= association constant of dimer formation of alcohol	[—]
K_3	= association constant of open chain trimer formation of alcohol	[—]
K	= association constant of open chain i-mer formation of alcohol, $i > 3$	[—]
K_{cy}	= association constant for cyclization of open chain i-mer as defined by θ/i , $i > 4$	[—]

$K_{A_i B}$	= solvation constant of formation of chemical complex $A_i B_1$ between alcohol i-mer and acetonitrile, $i \geq 1$	[—]
$K_{A_i B_j}$	= solvation constant of formation of chemical complex $A_i B_j$ between alcohol i-mer and acetonitrile j-mer, $i \geq 1, j \geq 2$	[—]
$K_{A_i C}$	= solvation constant of formation of chemical complex $A_i C_1$ between alcohol i-mer and non-associating component, $i \geq 1$	[—]
K'_B	= association constant of head-to-head dimerization of acetonitrile	[—]
K_B	= association constant of head-to-tail chain association of acetonitrile	[—]
K_{BC}	= solvation constant of formation of chemical complex $B_1 C_1$ between acetonitrile and non-associating component	[—]
n	= number of moles	[mol]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	= stoichiometric sum	[—]
T	= absolute temperature	[K]
x_I	= liquid-phase mole fraction of component I	[—]
w	= coefficient as defined by $K_B x_{B_1}$	[—]
z	= coefficient as defined by $K x_{A_1}$	[—]

Greek letters

α_{IJ}	= nonrandomness parameters of NRTL equation	[—]
θ	= constant related to K_{cy}	[—]
τ_{JI}	= coefficient as defined by $(g_{JI} - g_{II})/RT$	[—]

Subscripts

A_1, A_i	= alcohol monomer and i-mer
$A_i B, A_i B_1$	= complex formation between alcohol i-mer and acetonitrile
$A_i B_j$	= complex formation between alcohol i-mer and acetonitrile j-mer
A, B, C	= alcohol, acetonitrile, and non-associating component, respectively

$A_i C, A_i C_1$ = complex formation between alcohol i-mer and non-associating component

$BC, B_1 C_1$ = complex formation between acetonitrile and non-associating component

chem = chemical

phys = physical

f = formation

I, J, K = components

Superscripts

E = excess

* = pure liquid

Literature cited

- 1) Joukovsky, N.I. : Bull.Soc.Chim.Belg., 43, 397(1934).
- 2) Lorimer, J.W. and D.E.Jones : Can.J.Chem., 55, 2980(1977).
- 3) Nagata, I., K.Kato and J.Koyabu : Thermochim.Acta, 47, 225(1981).
- 4) Mrazek, R.V. and H.C.Van Ness : AIChE J., 7, 190(1961)
- 5) Nagata, I. and K.Tamura : Thermochim.Acta, 44, 157(1981).
- 6) Nagata, I. and K.Tamura : Thermochim.Acta, 57, 331(1982).
- 7) Nagata, I. and K.Tamura : Fluid Phase Equilibria, 15, 67(1983).
- 8) Nagata, I. and K.Tamura : Thermochim.Acta, 77, 281(1984).
- 9) Nagata, I. and K.Tamura : J.Chem.Thermodyn., 16, 955(1984).
- 10) Nagata, I. and K.Tamura : Thermochim.Acta, 86, 85(1985).
- 11) Nagata, I. and K.Tamura : Fluid Phase Equilibria, 24, 289(1985).
- 12) Nagata, I. and K.Tamura : Thermochim.Acta, 88, 129(1985).
- 13) Nagata, I. and K.Tamura : J.Chem.Thermodyn., 18, 39(1986).
- 14) Nagata, I. and K.Tamura : Thermochim.Acta, 98, 147(1986).
- 15) Nagata, I., K.Tamura and S.Tokuriki : Thermochim.Acta, 47, 315(1981).
- 16) Nagata, I., K.Tamura and S.Tokuriki : Fluid Phase Equilibria, 8, 75 (1982).
- 17) Nelder, J.A. and R.Mead : Comput.J., 7, 308(1965).
- 18) Prigogine, I. and R.Defay : "Classical Thermodynamics", Longmans Green and Co., London, 1954.
- 19) Renon, H. and J.M.Prausnitz : AIChE J., 14, 135(1968).
- 20) Sugi, H. and T.Katayama : J.Chem.Eng.Japan, 11, 167(1978).

Appendix

過剰Gibbs 自由エネルギーの表現式

過剰Gibbs 自由エネルギーは化学的寄与と物理的寄与との和により表わされ、次式で示される。

$$\begin{aligned}
 g^E &= g_{\text{chem}}^E + g_{\text{phys}}^E \\
 &= x_A \ln\left(\frac{x_{A1}}{x_{A1}^* x_A}\right) + x_B \ln\left(\frac{x_{B1}}{x_{B1}^* x_B}\right) + x_A x_B \left[\frac{\tau_{BA} G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} + \frac{\tau_{AB} G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{4-A1}$$

ここで、 x_{A1}, x_{B1} は、それぞれ、アルコール、アセトニトリルのモノマーのモル分率である。 * は、純粋状態での値を表わしている。

モノマーのモル分率は、Eqs.(4-15)~(4-17)の物質収支式を解くことより得ることができる。

式中の α は、0.3であり、 τ および G は、次式で与えられる。

$$\tau_{BA} = (g_{BA} - g_{AA})/RT, \quad \tau_{AB} = (g_{AB} - g_{BB})/RT \tag{4-A2}$$

$$G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA} \tau_{BA}), \quad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB} \tau_{AB})$$

第5章 アルコールとアセトニトリルを含む 溶液の相平衡

5-1 緒言

この章では、前章でアルコールとアセトニトリルを含む溶液の混合熱に対して、適用性が確かめられた会合溶液モデルを、さらに、アルコールとアセトニトリルを含む溶液の気液平衡、液液平衡データに適用してみる。

本研究で取り扱う気液平衡データは、大気圧以下の低圧域のものであるため、このような条件下での解析には、液相活量係数を使用して計算をおこなうことが有用とされる。この章では、前章までにアルコールとアセトニトリルを含む溶液の混合熱に対して適用性が確かめられた会合溶液モデルから、これらを含む溶液の気液平衡、液液平衡データの表現に必要な液相活量係数表示式（活量係数式）を提出する。さらに、この会合溶液モデルの適用性を調べるために、3成分系溶液の気液平衡、液液平衡データを、3成分系を構成している各2成分系データから得られる2成分系パラメータのみを用いて計算し、実測値と比較する。

本章で計算に使うすべての2成分系、3成分系溶液の気液平衡、ならびに、液液平衡データは文献から利用できる。

5-2 会合溶液モデルに基づいた活量係数表示式

5-2-1 2成分溶液の活量係数表示式

アルコールとアセトニトリルから成る2成分系溶液を考える。第2章から第4章までに示してきたように、アルコールとアセトニトリルはそれぞれ自己会合する。すなわち、アルコールは水素結合により溶液中で鎖状ポリマーおよびこれと平衡にある環状ポリマーを形成する。また、アセトニトリルはアセトニトリル分子中の双極子により環状ダイマーと鎖状ポリマーを形成する。さらに、アルコールとアセトニトリル間には異種分子間会合が起こるものとし、第4章で示したと同じ2種類の異種分子間錯体が生ずるものと仮定する。

アルコールをA、アセトニトリルをBで表わすと、次のようにモデル化される。

$$A_1 + A_1 = A_2, \quad K_2 = x_{A_2} / x_{A_1}^2$$

$$A_1 + A_2 = A_3, \quad K_3 = x_{A_3} / x_{A_2} x_{A_1}$$

$$A_1 + A_i = A_{i+1}, \quad K = x_{A_{i+1}} / x_{A_i} x_{A_1}, \quad (i \geq 3)$$

$$A_i(\text{linear}) = A_i(\text{cyclic}), \quad K_{\text{cy}}^{\theta/i} = x_{A_i(\text{cyclic})} / x_{A_i(\text{linear})}, \quad (i \geq 4) \quad (5-1)$$

$$B_1 + B_1 = B_2, \quad K'_B = x_{B_2(\text{cyclic})} / x_{B_1}^2$$

$$B_1 + B_i = B_{i+1}, \quad K_B = x_{B_{i+1}} / x_{B_i} x_{B_1}, \quad (i \geq 1) \quad (5-2)$$

$$A_i(\text{linear}) + B_1 = A_i B_1, \quad K_{A_i B} = x_{A_i B_1} / x_{A_i} x_{B_1}, \quad (i \geq 1)$$

$$A_i(\text{linear}) + B_j(\text{linear}) = A_i B_j, \quad K_{A_i B_j} = x_{A_i B_j} / x_{A_i} x_{B_j}, \quad (i \geq 1, j \geq 2) \quad (5-3)$$

活量係数は、前章までの取り扱いと同様に、化学的寄与と物理的寄与の2つの寄与の和で表わされる。

$$\ln \gamma_A = (\ln \gamma_A)_{\text{chem}} + (\ln \gamma_A)_{\text{phys}} \quad (5-4)$$

$$\ln \gamma_B = (\ln \gamma_B)_{\text{chem}} + (\ln \gamma_B)_{\text{phys}} \quad (5-5)$$

活量係数の化学的寄与は、理想会合溶液理論に基づくと次のように得られる。成分Aに関しては、

$$(\ln \gamma_A)_{\text{chem}} = \ln \frac{x_{A_1}}{x_{A_1}^* x_A} \quad (5-6)$$

である。また、成分Bに関しては、

$$(\ln \gamma_B)_{\text{chem}} = \ln \frac{x_{B_1}}{x_{B_1}^* x_B} \quad (5-7)$$

である。溶液中の溶液成分のモル分率と成分モノマーのモル分率の関係は物質収支式により関係づけられている。

$$\begin{aligned}
x_A &= n_A / (n_A + n_B) \\
&= \left[\left(1 + K_{A_i B^x B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B^x x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^5}{(1-z)} \right] / S \tag{5-8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_B &= n_B / (n_A + n_B) \\
&= \left[\left(K_{A_i B^x B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B^x x_{B_1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right) \{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \} \right. \\
&\quad \left. + 2K_B^x x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2} \right] / S \tag{5-9}
\end{aligned}$$

ここで、 $z = Kx_{A_1}$ 、 $w = K_B^x x_{B_1}$ であり、式中の量論和Sは次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
S &= \left\{ 1 + K_{A_i B^x B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B^x x_{B_1}^2}{(1-w)} \right\} \left\{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right\} \\
&\quad + \frac{K_2 K_3 K^2 \theta x_{A_1}^5}{(1-z)} \\
&\quad + \left\{ K_{A_i B^x B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B^x x_{B_1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right\} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right\} \\
&\quad + 2K_B^x x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2} \tag{5-10}
\end{aligned}$$

溶液中に存在するすべての分子種のもル分率は1であるので次式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} x_{A_i B_j} \\
&\quad + x_{B_2} (\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j} \\
&= \left(1 + K_{A_i B^x B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B^x x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{K_2 K_3 \theta}{K} \{ \ln(1-z) + z + z^2/2 + z^3/3 + z^4/4 \} \\
& + K'_B x_{B1}^2 + \frac{x_{B1}}{(1-w)} = 1 \quad (5-11)
\end{aligned}$$

したがって、平衡定数の値が与えられれば、Eqs.(5-8)~(5-11)を連立して解くとモノマーのモル分率を得ることができる。混合前の純アルコール状態でのアルコールの分子種のモル分率の総和は、

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i}^* (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i}^* (\text{cyclic}) \\
& = x_{A1}^* + K_2 x_{A1}^{*2} + \frac{K_2 K_3 x_{A1}^{*3}}{(1-z^*)} \\
& - \frac{K_2 K_3 \theta}{K} \{ \ln(1-z^*) + z^* + z^{*2}/2 + z^{*3}/3 + z^{*4}/4 \} = 1 \quad (5-12)
\end{aligned}$$

である。純アセトニトリル状態での溶液のアセトニトリルの分子種のモル分率の総和は、

$$x_{B2}^* (\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j}^* = K'_B x_{B1}^{*2} + \frac{x_{B1}^*}{(1-w^*)} = 1 \quad (5-13)$$

である。ここで、 $z^* = Kx_{A1}^*$ 、 $w^* = K'_B x_{B1}^{*2}$ である。それゆえ、純アルコール状態でのアルコールのモノマーのモル分率と純アセトニトリル状態でのアセトニトリルのモノマーのモル分率は、それぞれEqs.(5-12), (5-13)を解くことにより得られる。

活量係数の物理的寄与は、前章まで混合熱の解析において用いてきたNRTL式により表わされる。

$$(\ln \gamma_A)_{\text{phys}} = x_B^2 \left\{ \frac{\tau_{BA} G_{BA}^2}{(x_A + x_B G_{BA})^2} + \frac{\tau_{AB} G_{AB}}{(x_B + x_A G_{AB})^2} \right\} \quad (5-14)$$

$$(\ln \gamma_B)_{\text{phys}} = x_A^2 \left\{ \frac{\tau_{AB} G_{AB}^2}{(x_B + x_A G_{AB})^2} + \frac{\tau_{BA} G_{BA}}{(x_A + x_B G_{BA})^2} \right\} \quad (5-15)$$

ここで,

$$\begin{aligned} \tau_{BA} &= (g_{BA} - g_{AA})/RT, & \tau_{AB} &= (g_{AB} - g_{BB})/RT \\ G_{BA} &= \exp(-\alpha_{BA}\tau_{BA}), & G_{AB} &= \exp(-\alpha_{AB}\tau_{AB}) \end{aligned} \quad (5-16)$$

また, 式中の α の値は 0.3 と固定された.

5-2-2 3成分系溶液の活量係数表示式

アルコール(A)とアセトニトリル(B)に極性成分(C)を加えた3成分系溶液を考える. この場合, 会合様式は Eqs. (5-1)~(5-3)に加えて, アルコールと極性成分間の錯体さらにアセトニトリルと極性成分間の錯体が付け加えられる.

$$A_i(\text{linear}) + C_1 = A_i C_1, \quad K_{A_i C} = x_{A_i C_1} / x_{A_i} x_{C_1}, \quad (i \geq 1) \quad (5-17)$$

$$B_1 + C_1 = B_1 C_1, \quad K_{BC} = x_{B_1 C_1} / x_{B_1} x_{C_1} \quad (5-18)$$

ただし, 3成分間の錯体に関しては, 2成分系のデータから3成分系データを表わそうとする観点ならびに実用的な面において取り扱い易いようするために, 考えないものとした. 3成分系溶液における活量係数は2成分系溶液の場合と同様に化学的寄与と物理的寄与の和として表現できる.

活量係数の化学的寄与は, 理想会合溶液理論に基づくと次のように得られる.

$$(\ln \gamma_I)_{\text{chem}} = \ln \frac{x_{I1}}{x_{I1}^* x_I}, \quad (I=A, B, C) \quad (5-19)$$

ここで, Iは成分を, *は純粋状態を表わす. 純粋状態で極性成分(C)のモノマーのモル分率は, 自己会合していないので, $x_{C_1}=1$ である.

成分モノマーのモル分率と溶液中の溶液成分のモル分率との関係は, 次式で関係づけられている.

$$\begin{aligned} x_A &= n_A / (n_A + n_B + n_C) \\ &= \left\{ (1 + K_{A_1 B} x_{B_1} + K_{A_1 C} x_{C_1} + \frac{K_{A_1 B} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)}) \right. \\ &\quad \left. \times (x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2}) + \frac{K_2 K_3 K^2 x_{A_1}^5}{(1-z)} \right\} / S \end{aligned} \quad (5-20)$$

$$\begin{aligned}
x_B &= n_B / (n_A + n_B + n_C) \\
&= \left\{ K_{A_i B} x_{B_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right\} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right\} \\
&\quad + 2K'_B x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} \Big/ S \quad (5-21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_C &= n_C / (n_A + n_B + n_C) \\
&= \left\{ K_{A_i C} x_{C_1} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right\} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + x_{C_1} \right\} / S \quad (5-22)
\end{aligned}$$

ここで、 $z = K x_{A_1}$ 、 $w = K_B x_{B_1}$ であり、式中の量論和 S は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
S &= \left(1 + K_{A_i B} x_{B_1} + K_{A_i C} x_{C_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2}{(1-w)} \right) \\
&\quad \times \left\{ x_{A_1} + 2K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3 (3-2z)}{(1-z)^2} \right\} \\
&\quad + \frac{K_2 K_3 K^2 x_{A_1}^5}{(1-z)} \\
&\quad + \left(K_{A_i B} x_{B_1} + K_{A_i C} x_{C_1} + \frac{K_{A_i B_j} K_B x_{B_1}^2 (2-w)}{(1-w)^2} \right) \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right\} \\
&\quad + 2K'_B x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2} + 2K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + x_{C_1} \quad (5-23)
\end{aligned}$$

また、溶液中に存在するすべての分子種のモル分率の総和は1であるので次式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i} (\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_i} (\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i B_1} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i C_1} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} x_{A_i B_j} \\
&\quad + x_{B_2} (\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j} + x_{B_1 C_1} + x_{C_1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left\{ 1 + K_{A_1 B} x_{B_1} + K_{A_1 C} x_{C_1} + \frac{K_{A_1 B_j} K_{B_j}^2}{(1-w)} \right\} \left\{ x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1-z)} \right\} \\
&\quad - \frac{K_2 K_3 \theta}{3} \{ \ln(1-z) + z + z^2/2 + z^3/3 + z^4/4 \} \\
&\quad + K_B' x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)} + K_{BC} x_{B_1} x_{C_1} + x_{C_1} = 1 \tag{5-24}
\end{aligned}$$

純アルコール状態および純アセトニトリル状態でのモノマーのモル分率はそれぞれ, Eqs. (5-12), (5-13) から得られる. したがって, Eqs. (5-20)~(5-22) と Eq. (5-24) を使ってそれぞれの成分のモノマーのモル分率を求め, Eq. (5-19) に代入すると3成分溶液の活量係数の化学的寄与が得られる.

物理的寄与は, 2成分系表現式のところで用いたNRTL式により3成分系に対して次のように表わされる.

$$(\ln \gamma_I)_{\text{phys}} = \frac{\sum_{J=A}^C \tau_{JI} G_{JI} x_J}{\sum_{K=A}^C G_{KI} x_K} + \sum_{J=A}^C \frac{x_J G_{IJ}}{\sum_{K=A}^C G_{KI} x_K} \left\{ \tau_{IJ} - \frac{\sum_{R=A}^C x_R \tau_{RJ} G_{RJ}}{\sum_{K=A}^C G_{KJ} x_K} \right\} \tag{5-25}$$

ここで,

$$\begin{aligned}
\tau_{JI} &= (g_{JI} - g_{II})/RT \tag{5-26} \\
G_{JI} &= \exp(-\alpha_{JI} \tau_{JI})
\end{aligned}$$

また, 式中の α の値は 0.3と固定された.

5-3 計算結果

気液平衡データに対しては, 同じ温度において気相のフガシチーと液相のフガシチーとが等しい条件からm成分系の任意の成分Iについて, 次の気液平衡関係が得られ, この式を基にして計算を行った^{21,22)}.

$$\phi_I y_I P_I = \gamma_I x_I \phi_I^* P_I^* \exp\{v_I^L (P - P_I^*)/RT\} \tag{5-27}$$

ここで, P は全圧, y は気相組成である. v_I^L は純成分のモル容積である. 系の温度におけるモル容積は, 既知である三点の温度におけるモル容積を温度の2次関

数で相関することで、内外挿される。P*は純成分の飽和蒸気圧であり、文献^{22, 25)}に与えられているパラメータを用いて Antoine式により計算される。フガシチー係数 ϕ は第2ビリアル係数以降を省略したビリアル状態方程式から計算される。

$$\ln \phi_I = (2 \sum_J y_J B_{IJ} - \sum_I \sum_J y_I y_J B_{IJ}) P/RT \quad (5-28)$$

純成分と交叉第2ビリアル係数は、HaydenとO'Connell²⁾の推算法から計算される。

液液平衡データに対しては、2相に分離した溶液の両相での活量が等しくなることから次式が成り立つ。

$$(x_A \gamma_A)^I = (x_A \gamma_A)^{II} \quad (5-29)$$

$$(x_B \gamma_B)^I = (x_B \gamma_B)^{II}$$

I, IIは、分離した相を表わす。

計算に用いたアルコールとアセトニトリルの自己会合における平衡定数と形成エンタルピー、およびアルコールと極性成分間、アセトニトリルと極性成分間の錯体形成時の会合定数と形成エンタルピーは、以前までの各章で用いた値と同じである。アルコールとアセトニトリル間の錯体形成時の会合定数と形成エンタルピーは、第4章で用いた値と同じである。Tables 5-1, 5-2の改めてその値を示した。また、平衡定数の温度依存性は、van't Hoffの関係に従うものとした。

2成分系溶液のデータに対する相関

2成分系溶液の気液平衡データは、次式の目的関数を最小にするように、Simplex法¹⁷⁾を用いて物理項中のパラメータを決定した。

メタノールあるいはアセトニトリルを含む場合

$$F(P, y) = \left\{ \sum_{i=1}^m \ln(\gamma_A/\gamma_B)_{i, \text{exptl}} - \sum_{i=1}^m \ln(\gamma_A/\gamma_B)_{i, \text{calcd}} \right\}^2 \quad (5-30)$$

エタノールを含む場合

$$F(P, y) = \left\{ \sum_{i=1}^m \left(\frac{P_{i, \text{exptl}} - P_{i, \text{calcd}}}{P_{i, \text{exptl}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^m (y_{1, i, \text{exptl}} - y_{1, i, \text{calcd}})^2 \right\} \quad (5-31)$$

ここで、Pは全圧、 y_1 は気相組成である。

2成分系の液液平衡データ（相互溶解度データ）は、分離した両相の活量の絶

Table 5-1 Association equilibrium constants and enthalpies of formation for self-associating components.

	Temp. [°C]	K_2 [—]	K_3 [—]	K [—]	θ [—]	$-h_2$ [kJ·mol ⁻¹]	$-h_A$ [kJ·mol ⁻¹]
Methanol	25	70	120	100	90	21.2	23.5
Ethanol	25	40	110	45	85	21.2	23.5

	Temp. [°C]	K'_B [—]	K_B [—]	$-h'_B$ [kJ·mol ⁻¹]	$-h_B$ [kJ·mol ⁻¹]
Acetonitrile	45	8.35	2.1	8.9	6.7

Table 5-2 Solvation equilibrium constants and enthalpies of complex formation between unlike molecules.

System (A-B)	Temp. [°C]	K_{A_iB} [—]	$K_{A_iB_j}$ [—]	$-h_{A_iB}$ [kJ·mol ⁻¹]	$-h_{A_iB_j}$ [kJ·mol ⁻¹]
Methanol-acetonitrile	40	80	75	22.0	16.8
Ethanol-acetonitrile	40	60	50	22.0	16.8
Methanol-benzene	55	3		8.2	
Methanol-chlorobenzene	55	3.5		6.5	
Ethanol-benzene	25	3.6		8.2	
Acetonitrile-benzene	45	0.2*		5.2	
Acetonitrile-chlorobenzene	55	0.2*		4.3	

* 1:1 complex formation is assumed.

対値の差が、 10^{-5} 以下になるように活量係数中のパラメータをNewton-Raphson法により算出した。得られたパラメータと実験値と計算値の絶対算術平均誤差の値を、Table 5-3 に示した。

Figs. 5-1 , 5-2 に2成分系の気液平衡に対する計算結果を図示した。会合溶液モデルによる計算値は、実験値をかなり良く相関していることがわかる。

2成分系気液平衡データの相関の際、系により目的関数が異なっているが、一般的に、圧力と気相組成の和にした場合は、圧力と気相組成の計算結果が若干良くなっている。

3成分系溶液のデータに対する計算

3成分系の気液平衡データについては、Table 5-4 に気相組成および全圧に対する絶対算術平均誤差を示した。本章の会合溶液モデルは実験値をこの計算結果の程度におおむね再現できることがわかった。

3成分系の液液平衡の計算には、Null¹⁸⁾ および小島⁵⁾ により示されている方法を用いて、逐次、平衡組成を計算した。Figs. 5-3 , 5-4 には液液平衡の計算結果を図示した。

プレートポイントを有する3成分系の液液平衡において、2成分系だけから3成分系を再現することは、一般的に難しいとされており、本研究で使った会合溶液モデルでもプレートポイント付近で計算値が実験値より多少大きくなってが、全領域で評価するとおおむね液液平衡関係を表わしているものと考えられる。また、タイラインの傾きも計算値が実験値をよく表わしている。

したがって以上により、本章の会合溶液モデルは、アルコールやアセトニトリルを含む溶液の気液平衡、液液平衡関係を表現することに対して、適用性を持っていることが示された。

5-4 結言

この章では、前章までにおいて混合熱に対して適用性が明らかにされた会合溶液モデルをアルコールとアセトニトリルを含む溶液の気液平衡、液液平衡に適用した。そして、アルコールとアセトニトリルを含む3成分系溶液の気液平衡、液液平衡データは、3成分系を構成する各2成分系データから得られる2成分系パラメータのみから再現できることを明らかにした。

Table 5-3 Binary parameters and absolute arithmetic mean deviations as obtained from vapor-liquid equilibrium data reduction

System(A-B)	Temp. [°C]	No. of data points	Parameters			Deviations		Ref.
			$g_{BA} - g_{AA}$ [J·mol ⁻¹]	$g_{AB} - g_{BB}$ [J·mol ⁻¹]	α_{AB} [—]	Vapor mole fraction [x10 ³]	Pressure [mmHg]	
Methanol-acetonitrile	30	8	-1845.70	1701.17	0.3	9.9	1.8	3
	55	13	2325.68	-2225.10	0.3	2.0	1.6	19
Methanol-benzene	55	9	1455.08	-648.68	0.3	8.0	3.4	9
Methanol-chlorobenzene	55	13	769.29	269.29	0.3	3.3	2.3	6
Ethanol-acetonitrile	40	14	-894.04	2280.76	0.3	6.3	1.2	28
Ethanol-benzene	45	12	1090.63	-239.06	0.3	9.9	2.8	1
Ethanol-cyclohexane	35	7	-240.91	1361.76	0.3	7.9	2.0	26
Ethanol-n-hexane	40	16	-7.69	1243.53	0.3	4.7	1.7	28
Acetonitrile-benzene	45	11	-1561.17	3067.38	0.3	2.9	1.2	20
	55	12	-1612.79	3381.72	0.3	5.8	1.6	19
Acetonitrile-chlorobenzene	55	11	-1741.46	4329.76	0.3	5.6	1.8	6
Methanol-n-hexane	25	MS*	-768.18	2529.92	0.3			4
Acetonitrile-cyclohexane	40	MS	2848.34	3481.52	0.3			8
Acetonitrile-n-hexane	25	MS	1965.30	4922.10	0.3			4
	40	MS	2236.09	4238.09	0.3			28

*MS = mutual solubility data

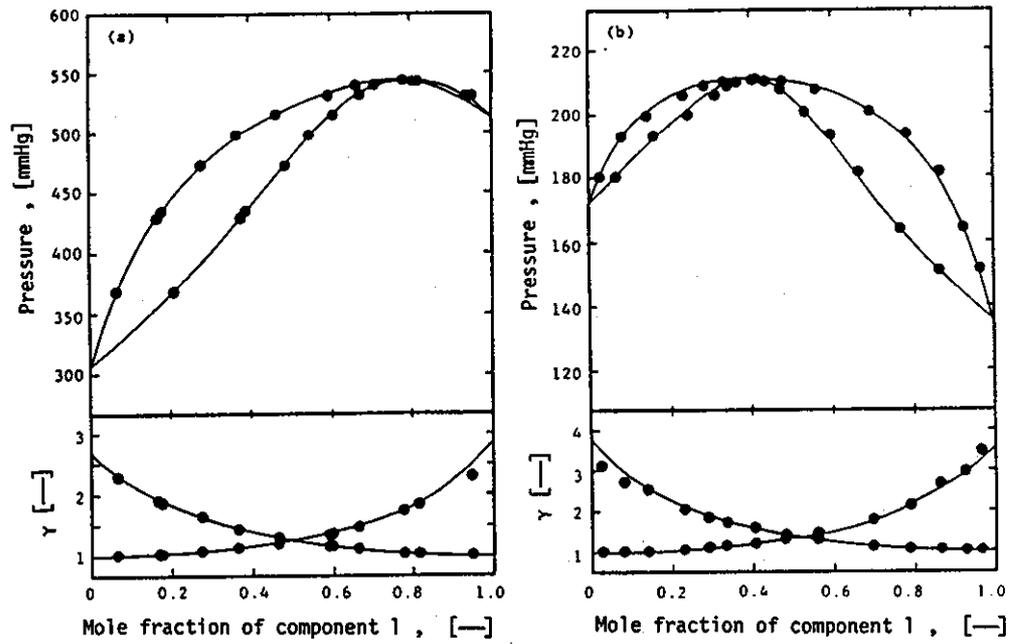


Fig. 5-1

Vapor-liquid equilibria for (a) methanol(1)-acetonitrile(2) at 55°C and (b) ethanol(1)-acetonitrile(2) at 40°C. Calculated(—). Experimental (●) methanol-acetonitrile, data of Nagata et al.⁹⁾; ethanol-acetonitrile, data of Sugi and Katayama.²⁸⁾

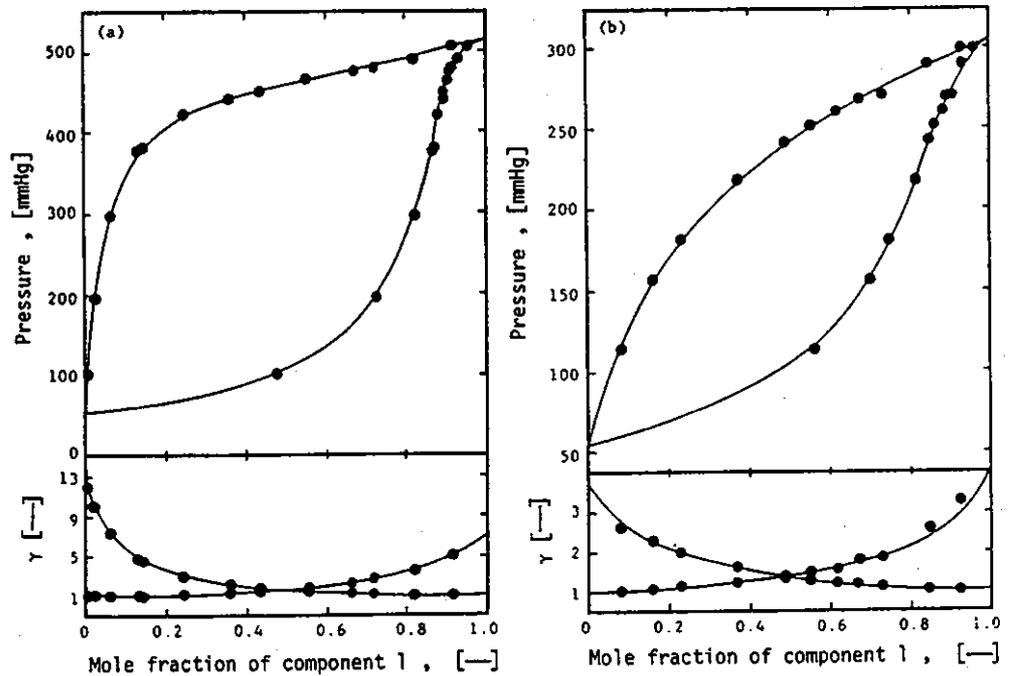


Fig. 5-2

Vapor-liquid equilibria for (a) methanol(1)-chlorobenzene(2) at 55°C and (b) acetonitrile(1)-chlorobenzene(2) at 55°C. Calculated(—). Experimental (●), data of Nagata.⁶⁾

Table 5-4 Predicted results for ternary vapor-liquid equilibria

System	Temp. [°C]	No. of data points	Abs. arith. mean dev.		Ref.
			Vapor mole fraction [$\times 10^3$]	Pressure [mmHg]	
Methanol- acetonitrile- benzene	55	17	5.5	5.7	19
			3.4		
			4.2		
Methanol- acetonitrile- chlorobenzene	55	17	6.7	6.8	6
			5.5		
			1.3		
Ethanol- acetonitrile- benzene	45	21	5.7	6.8	7
			9.7		
			7.8		

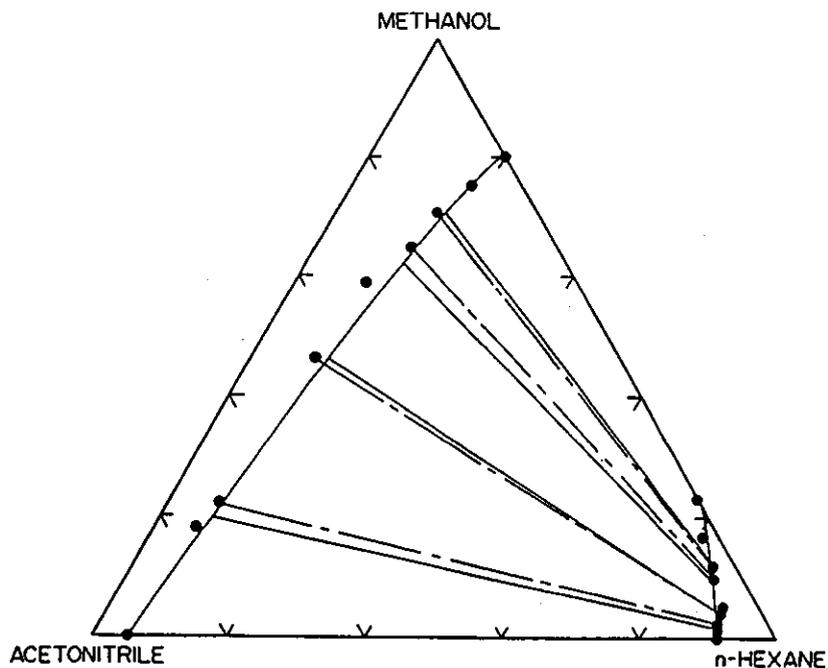


Fig. 5-3

Ternary liquid-liquid equilibria for acetonitrile-methanol-n-hexane at 25°C. Calculated (—). Experimental tie line (● - ●), data of Kikic et al.⁴⁾ Concentrations are expressed as mole fractions.

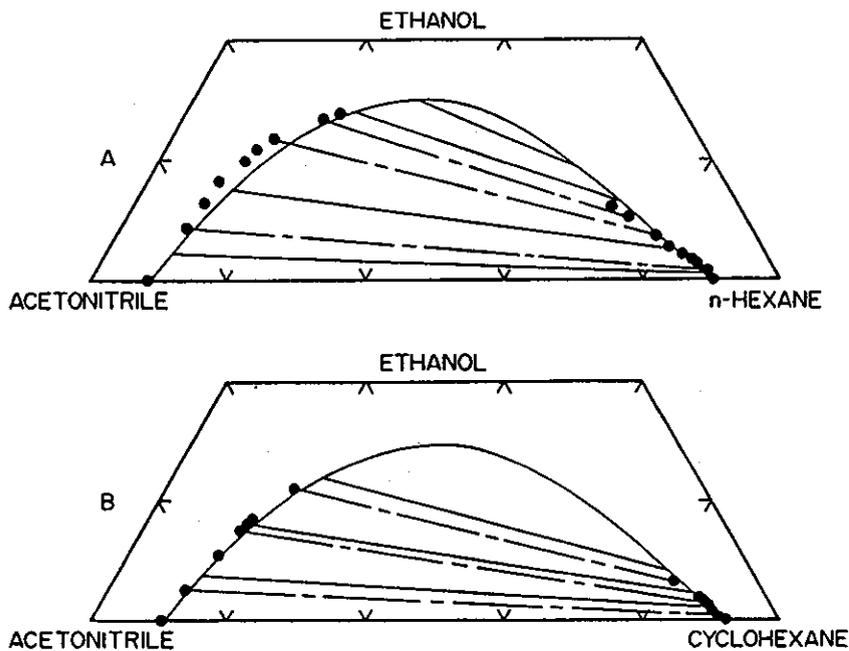


Fig. 5-4

Ternary liquid-liquid equilibria for two systems at 40°C. Calculated (—). Experimental tie line (● - ●):
 A, acetonitrile-ethanol-n-hexane, data of Sugi and Katayama²⁸⁾;
 B, acetonitrile-ethanol-cyclohexane, data of Nagata and Katoh.¹⁰⁾

5 - 5 使用記号と参考文献

Nomenclature

A,B,C	= alcohol, acetonitrile, and non-associating component, respectively	[—]
B_{IJ}	= second virial coefficients	[cm ³ mol ⁻¹]
F	= objective function	[—]
G_{IJ}	= coefficient as defined by $\exp(-\alpha_{IJ}\tau_{IJ})$	[—]
g_{IJ}	= binary interaction parameter	[J·mol ⁻¹]
K_2	= association constant of dimer formation of alcohol	[—]
K_3	= association constant of open chain trimer formation of alcohol	[—]
K	= association constant of open chain i-mer formation of alcohol, $i > 3$	[—]
K_{cy}	= association constant for cyclization of open chain i-mer as defined by θ/i , $i > 4$	[—]
K_{A_iB}	= solvation constant of formation of chemical complex A_iB_1 between alcohol i-mer and acetonitrile, $i \geq 1$	[—]
$K_{A_iB_j}$	= solvation constant of formation of chemical complex A_iB_j between alcohol i-mer and acetonitrile j-mer, $i \geq 1$, $j \geq 2$	[—]
K_{A_iC}	= solvation constant of formation of chemical complex A_iC_1 between alcohol i-mer and non-associating component, $i \geq 1$	[—]
K'_B	= association constant of head-to-head dimerization of acetonitrile	[—]
K_B	= association constant of head-to-tail chain association of acetonitrile	[—]
K_{BC}	= solvation constant of formation of chemical complex B_1C_1 between acetonitrile and non-associating component	[—]
m	= number of data points	[—]
n	= number of moles	[mol]
P	= total pressure	[mmHg]
p_I^*	= vapor pressure of pure component I	[mmHg]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	= stoichiometric sum	[—]

T	= absolute temperature	[K]
v_I^L	= liquid molar volume of pure component I	[cm ³ ·mol ⁻¹]
x_I	= liquid-phase mole fraction of component I	[—]
y_I	= vapor-phase mole fraction of component I	[—]
w	= coefficient as defined by $K_{B}^{x_{B_1}}$	[—]
z	= coefficient as defined by Kx_{A_1}	[—]

Greek letters

α_{IJ}	= nonrandomness parameters of NRTL equation	[—]
γ_I	= activity coefficient I	[—]
θ	= constant related to K_{cy}	[—]
τ_{JI}	= coefficient as defined by $(g_{JI}-g_{II})/RT$	[—]
ϕ_I	= vapor-phase fugacity coefficient of component I	[—]
ϕ_I^*	= vapor-phase fugacity coefficient of pure component I at system temperature T and pressure P_I^*	[—]

Subscripts

A_1, A_i	= alcohol monomer and i-mer
$A_i B, A_i B_1$	= complex formation between alcohol i-mer and acetonitrile
$A_i B_j$	= complex formation between alcohol i-mer and acetonitrile j-mer
A, B, C	= alcohol, acetonitrile, and non-associating component, respectively
$A_i C, A_i C_1$	= complex formation between alcohol i-mer and non-associating component
$BC, B_1 C_1$	= complex formation between acetonitrile and non-associating component
chem	= chemical
phys	= physical
I, J, K	= components

Superscripts

*	= pure liquid
---	---------------

Literature cited

- 1) Brown, I. and F. Smith : Aust. J. Chem., 7, 264 (1954).
- 2) Hayden, J.G. and J.P.O'Connell : Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, 209 (1975).
- 3) Joukovsky, N.I. : Bull. Soc. Chim. Belg., 43, 397 (1934).
- 4) Kikic, I., P. Alessi, I. Colussi and M. Organdani Visalberghi : Can. J. Chem. Eng., 60, 168 (1982).
- 5) Kojima, K. : "Purosesu Sekkei no tameno Souheikou", Baifuukan, 1977.
- 6) Nagata, I. : J. Chem. Thermodyn., 16, 955 (1984).
- 7) Nagata, I. : Fluid Phase Equilibria, 19, 13 (1985).
- 8) Nagata, I. and K. Katoh : Thermochim. Acta, 39, 45 (1980).
- 9) Nagata, I., K. Katoh and J. Koyabu : Thermochim. Acta, 47, 225 (1981).
- 10) Nagata, I. and K. Katoh : Thermochim. Acta, 39, 45 (1980).
- 11) Nagata, I. and K. Tamura : Thermochim. Acta, 44, 157 (1981).
- 12) Nagata, I. and K. Tamura : Thermochim. Acta, 57, 331 (1982).
- 13) Nagata, I. and K. Tamura : Thermochim. Acta, 77, 281 (1984).
- 14) Nagata, I. and K. Tamura : Thermochim. Acta, 86, 85, (1985).
- 15) Nagata, I. and K. Tamura : Thermochim. Acta, 88, 129 (1985).
- 16) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Thermochim. Acta, 47, 315 (1981).
- 17) Nelder, J.A. and R. Mead : Comput. J., 7, 308 (1965).
- 18) Null, H.R. : "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience, NY, 1970.
- 19) Ohta, T. and I. Nagata : J. Chem. Eng. Data, 28, 398 (1983).
- 20) Palmer, D.A. and B.D. Smith : J. Chem. Eng. Data, 17, 71 (1972).
- 21) Prausnitz, J.M., T.F. Anderson, E.A. Grens, C.A. Eckert, R. Hsieh and J.P.O'Connell : "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1980.
- 22) Prausnitz, J.M., C.A. Eckert, R.V. Orye and J.P.O'Connell : "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1967.

- 23) Prigogine, I. and R. Defay : "Classical Thermodynamics", Longmans Green and Co., London, 1954.
- 24) Renon, H. and J.M. Prausnitz : AICHE J., 14, 135 (1968).
- 25) Riddick, J.A. and W.B. Bunger : "Organic Solvents", 3rd. ed., Wiley-Interscience, NY, 1970.
- 26) Scatchard, G. and F.G. Satkiewicz : J. Am. Chem. Soc., 86, 130 (1964).
- 27) Scatchard, G. and L.B. Ticknor : J. Am. Chem. Soc., 74, 3724 (1952).
- 28) Sugi, H. and T. Katayama : J. Chem. Eng. Japan, 11, 167 (1978).
- 29) Timmermans, J. : "Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds", Vol. II, Elsevier, NY, 1964.

系吉 論

本研究においては、会合性成分であるアルコールおよびアセトニトリルを含む溶液の性質を知ることが目的とした。始めに、アルコールおよびアセトニトリルを含む溶液の混合熱データを測定した。そして、溶液の非理想性を定量的に表現するため、溶液中の成分分子間の会合に起因する化学的寄与に分子間の物理的相互作用に起因する物理的寄与を加えた会合溶液モデルにより解析した。この会合溶液モデルの混合熱に対する適用性について、1.アセトニトリルを含む場合、2.アルコールを含む場合、3.アセトニトリルとアルコールを含む場合に分けて、明らかにし、会合溶液モデルの展開を試みた。さらに、この会合モデルを、アルコールとアセトニトリルを含む気液平衡および液液平衡データに適用して、その有用性を示した。

第1章では、アセトニトリル、アルコールを含む2成分系溶液の混合熱とさらにこれらを構成成分とする3成分系溶液の混合熱を25あるいは35°Cで測定し、混合熱データを示した。測定した2成分系データの中には、吸熱する系、発熱する系、さらには、吸熱、発熱の両挙動をする系が存在した。測定した混合熱データを級数多項式でスムーズ化し、3成分系溶液の混合熱に対しては、等エンタルピー線図を描いた。この図から、3成分系溶液の内部に吸熱の最大値を持った系があることがわかった。また、それぞれの成分の極性が大きいメタノール、クロロホルム、アセトンから成る溶液の混合熱は、複雑で特徴のある曲面になっていることを知ることができた。溶液モデルの妥当性を検討する上で役立つ混合熱データを提出することができたと考えられる。

第2章では、アセトニトリルを含む溶液の混合熱を定量的に表現するために、LorimerとJonesの会合溶液モデルの物理的寄与をNRTL式($\alpha = 0.3$ と固定)に置き換えることにより、相分離混合物をも含む、できるだけ広範囲な種類の溶液に、また、多成分系溶液に適用可能な会合溶液モデルを提出した。そして、本章で導出した会合溶液モデルから得られる混合熱の計算値と、測定データおよび既往のデータとを比較することにより、提出した会合溶液モデルの適用性を明らかにした。

第3章では、アルコールを含む溶液に対する会合溶液モデルを提出した。アルコールの自己会合については、Stokesの会合様式を使った。このStokesのモデルには、アルコールに関して、4つの会合様式が仮定されている。すなわち、鎖状

のダイマー，トリマー，テトラマー以上のポリマーを区別し，さらには，ペンタマー以上の鎖状ポリマーは環状ポリマーと平衡にあるものと仮定している点の特徴である．エタノールと1-プロパノールの自己会合定数については，分光学的特性値も表現できるように，4個の会合定数の値を決定した．そして，本章で導出した会合溶液モデルから得られる計算値と既存の混合熱データをも含めた測定値とを比較することにより，会合溶液モデルの適用性を明らかにした．

第4章では，第2章と第3章で提出した会合溶液モデルを，アルコールとアセトニトリルを含む場合に拡張することを試みた．アルコールとアセトニトリル間の異種分子間会合に対して， $i:1$ および $i:j$ の2種類の異種分子間会合に区別することを仮定した方が3成分系溶液にまで拡張可能であることが示された．そして，アルコールを含む溶液の場合とアセトニトリルを含む場合のそれぞれの会合溶液モデルを一つに連結した．本研究で測定した混合熱データと会合溶液モデルによる計算値とを比較することにより，本章で提出した会合溶液モデルの妥当性を検討し，測定した混合熱データに対する会合溶液モデルの適用性を明らかにした．

第5章では，前章までにおいて混合熱への適用性が明らかにされた会合溶液モデルを，アルコールおよびアセトニトリルを含む溶液の相平衡（気液および液液平衡）データに適用した．そして，3成分系データは，3成分を構成する各2成分系データから得られた2成分パラメータのみから再現できることを示した．

以上，第2章以降で展開した会合溶液モデルは物理的寄与に α が0.3に固定されたNRTL式を共通して用いている．これにより，会合溶液モデルが適用可能となる溶液の範囲をかなり広げることができ，2成分系溶液のみならず3成分系溶液にも適用可能になった．さらに，本研究で示した会合溶液モデルにより得られた結果から，Stokesによるアルコールについての，LorimerとJonesによるアセトニトリルの解析結果を改善したことが明らかになった．

本研究で示した会合溶液モデルを用いた取り扱いによれば，一度，平衡定数が決定されて構成2成分系の物理項中のパラメータが得られると，3成分系定数を使わずに，これらの2成分系から構成される3成分系溶液の混合熱を本研究で示した程度に表現できる特徴を持っている．これは，個々の3成分系について，それぞれ，6～9個の3成分定数を必要とする級数多項式により混合熱を表わした第1章の方法に比べて有効なものであると考えられる．

以上これらの事項をまとめると本研究で示された会合溶液モデルは，アルコール，アセトニトリルを含む溶液に対して十分な適用性を持っていると考えられ，

本研究の目的としたアルコールおよびアセトニトリルを含む溶液の性質を溶液成分分子の特徴を生かした会合溶液モデルにより知ることができたものと思われる。

なお、本研究で注目したメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの他にブタノールを含む溶液についても現在、研究が進行中である。

最後に、他の会合性溶液について研究する際に、本研究が少しでも役立つことができたならば幸いである。

謝 辞

本論文は、金沢大学工学部化学工学科長田勇先生の教室において行われた研究をまとめたものです。研究を行なうにあたり、学部の中から一貫して面倒を見て頂き、直接御指導、御鞭達を賜りました金沢大学工学部化学工学科教授長田勇先生に心から感謝の気持ちを表わします。

本研究をまとめるにあたり、大阪大学基礎工学部化学工学科教授片山俊先生には、格別の御配慮を賜りました。心からお礼申し上げます。

また、多くの御助言を頂きました助教授太田建彦先生に感謝致します。

おわりに、本研究を遂行する上で実験の手助けをしてくれた当時の大学院生、深川雅保、稲熊和成、後藤幸己の各氏に謝意を表わします。