

| 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

| 緖 | • | 論 | • | • | | • | • | • | • | • | ٠ | • | ••• | • | ٠ | | | • | • | • | • • | • | • | • | • | • | ٠ | 1 |
|---|---|---|-----|--------|------|-----|----|---|----|----|-----|---|-----|----------|---|----|----|---|---|---|-----|---|---|---|---|---|---|----|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | • | | | | | | | | | | |
| 第 | 1 | 童 | 汨 | え 合 | 熱の |)測 | 定 | | • | • | • | • | | • | • | | • | ٠ | • | ٠ | • | • | • | | • | • | • | 12 |
| | 1 | _ | 1 | 緒 | 音 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | _ | 2 | 実 | 験き | ŧ | Ľ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | 1 - | - 2 | - 1 | | 混 | 合 | 装 | 置 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | 1 - | - 2 | - 2 | 2 | 操 | 作 | 方 | 去 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | _ | 3 | 澳 | 定治 | Ë, | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | _ | 4 | 謸 | 料 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | | 5 | 測 | 定著 | t置 | tの | 検 | 定 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | - | 6 | 測 | 定約 | 早 | Ļ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1 | - e | 3 — | 1 | 2 | 成 | 分 | 系衫 | 容形 | ο | 混 | 合, | <u>ب</u> | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1 | - 6 | 3 — | 2 | 3 | 成 | 分 | 系 | 容形 | ŧの | 混 | 合, | 族 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | | 7 | 結 | 言 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | _ | 8 | 使 | 用言 | 己号 | トと | 参 | 考 | 文献 | i. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 第 | 2 | 童 | 7 | ッセ | : h= | - ト | ij | ル | を | 含む | 溶 | 液 | のネ | 昆台 | 熱 | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | 56 |
| | 2 | | 1 | 緖 | 言。 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 2 | - | 2 | 会 | 合祥 | ₹¥ | ŧŧ | デ | ル | こ基 | う | ゎ | たえ | 昆そ | 熱 | 表現 | 見ゴ | t | | | | | | | | | | |
| | | | 2 - | - 2 | - 1 | _ | 2 | 成 | 分, | 系溶 | 液 | の | 混る | 合熱 | 表 | 現了 | 弌 | | | | | | | | | | | |
| | | | 2 - | - 2 | - 2 | 2 | 3 | 成 | 分 | 系落 | 液 | の | 混ィ | 合素 | 表 | 現す | đ | | | | | | | | | | | |
| | 2 | _ | 3 | 퐑 | 算新 | 与果 | ٤٢ | 考 | 竂 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 2 | - | 4 | 結 | 言 | | | | | | ÷., | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

2-5 使用記号と参考文献

•

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1114-1 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 | ٠ | • | • | • | • | • | • | ٠ | • | • | ٠ | ٠ | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | • | ٠ | 153 |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-----|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 譤辞 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

緒論

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

-1-

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 6¹⁵⁾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.断熱型カロリーメータ、2.等温型カロリーメータ、3.フロー型カロリーメ 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ーメータの原理は、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ーメータもこの等温型カロリー 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、このカロリーメータの特徴は、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)}. Christensen6⁴⁾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.アルコールー炭化水素溶液^{21,25} ,26,27)、アルコールーエステル溶液^{28,29,30)},アルコールークロロホルム溶 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.

<u>会合溶液モデルを用いた混合熱の解析</u>

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ー四塩化炭素系の 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ー飽 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、エタノールー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 タノールー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、クロロホルムーアセトン、クロロホルムーエステルを含む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Jones ¹⁴⁾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℃ないし35℃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。その後に,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

-5-

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、分光学特性値も表現 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 間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。

-6-

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。

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
- 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
- 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, <u>Thermochim. Acta</u> 44,157 (1981).
- 2. Excess Enthalpies and Complex Formation of Acetonitrile with Acetone, Chloroform and Benzene. I.Nagata, K.Tamura and S.Tokuriki, <u>Thermochim. Acta</u> 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, <u>Fluid Phase Equilibria</u> 8, 75 (1982).
- 4. Thermodynamics of Solutions of Methanol and Solvating Components. I.Nagata and K.Tamura, <u>Thermochim. Acta</u> 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, <u>Thermochim. Acta</u> 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, <u>J. Chem. Thermodyn.</u> 16, 975 (1984).
- 9. Thermodynamics of Solutions of Acetonitrile with Methanol and Ethanol. I.Nagata and K.Tamura, <u>Thermochim. Acta</u> 86, 85 (1985).
- 10. Thermodynamics of Solutions of Propanols in Nonassociating Components. I.Nagata and K.Tamura, <u>Thermochim. Acta</u> 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, <u>J. Chem. Thermodyn.</u> 17, 747 (1985).
- 12. Excess Enthalpies of Binary and Ternary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol and Benzene. I.Nagata and K.Tamura, <u>Fluid</u> <u>Phase Equilibria</u> 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, <u>J. Chem. Thermodyn.</u> 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 : <u>J.Phys.Chem.</u>, **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 : <u>J.Phys.Chem.</u>, 72, 4534(1968).
- 7) Kagaku Kougaku Kyoukai hen : "Bussei Jyousuu 1 Shu~2 Shu", Maruzen, 1963~64.
- 8) Katayama, T. : Kagaku Kõgaku, 37, 989(1973).
- 9) Katayama, T. : Kagaku Kôgaku, 40, 154(1976).
- 10) Kehiaian, H.V., cheif-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 : <u>J.Phys.Chem.</u>, 81, 718(1977).
- 12) Lien, T.R. : Ph.D. Thesis, University of Tront, Tront, Ontario, 1972.
- 13) Lin, W.-C. and S.-J.Tsay : <u>J.Phys.Chem.</u>, 74, 1037(1970).
- 14) Lorimer, J.W. and D.E.Jones : <u>Can.J.Chem.</u>, 55, 2980(1977).
- 15) McGlashan, M.L., cheif-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. : <u>Z.Phys.Chem. (Leipzig)</u>, 252, 305(1973).
- 20) Nagata, I. : Z. Phys. Chem. (Leipzig), 254, 273(1973).
- 21) Nagata, I., K.Fujiwara and Y.Ogasawara : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, **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 : <u>Fluid Phase</u> <u>Equilibria</u>, 1,211(1977-78).
- 24) Nagata, I., Y.Kawamura, H.Asano, K.Fujiwara and Y.Ogasawara <u>Z.Phys.Chem.(Leipzig)</u>, 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 : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 22, 79(1977).
- 27) Nagata, I. and Y.Ogasawara : <u>Thermochim.Acta</u>, 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 : <u>Chem. Eng. Sci.</u>, 22, 229(1967).
- 40) Sassa, Y. and T.Katayama : <u>J.Chem.Eng.Japan</u>, 6, 31(1973).
- 41) Saum, A.M. : J.Polymer Sci., 42, 57(1960).
- 42) Stokes, R.H. : <u>J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1</u>, 73, 1140(1977).
- 43) Stokes, R.H. and H.T.French : <u>J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1</u>, 76, 537 (1980).
- 44) Tanaka, R., S. Murakami and R. Fujishiro : <u>Bull.Chem.Soc.Japan</u>, 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 : <u>J.Am.Chem.Soc.</u>, 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℃ないし35℃で測定した。使用し たカロリーメータのタイプは、Tanakaら³³⁾が使用した連続希釈型カロリーメータ 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 ー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ーシクロヘキサン 系を用いて25℃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)-tetrachloromthane(3) at 25 °C
- [No. 21] Ethanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) at 25 °C
- [No. 22] 1-Prppanol(1)-ethyl acetate(2)-cyclohexane(3) at 25 °C
- [No. 23] 2-Prppanol(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 B₁ からできている、第二次恒温槽 B₂ とクーリングユーット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、撹拌機を用いる、第一次恒温槽の温度は、クォーツサーモメータ(Hewlett-Packard製, 2804A)を用いて溯られ、目的温度に対して±0.001 ℃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ジ G₁ と増幅器 H₁を通って、レコーダ(横河電機製, 3056) I₁ 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 I₂ に記録する.混合装置中での1/100 ℃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

-14-

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,ジュアー瓶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, Tanaka 6³³⁾, 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, 奥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の付いた撹拌羽根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ニ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.ジュアー内部の溶液を撹拌するための撹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日が付けられている.

1-2-2 操作方法

混合装置を組み立てた後、ジュア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、 ジュア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. 撹拌羽根を回転させ、これにより生ずる撹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撹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を通ってジュアー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らない 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。

 $\varphi = I^2 rt \tag{1-1}$

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に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、

 $h^{E} = Q/n_{t}$ (1-2)

<u> 発熱系操作</u>

1. 撹拌羽根を回転させ,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.この撹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ら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、ジュアー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、最初ジュアー瓶内に擬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、測定点が全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。

<u>第1段階</u>

擬2成分混合物Aを秤量して、ジュアー容器内に入れる.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、 ×₁ モルと成分2と成 分3との擬2成分系混合物A(1-x₁)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。

$$h_D^E = (h_{A-1}^E)_D + (1 - x_1)_D h_A^E$$
 (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を秤量してジュアー容器内に入れる.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.

$$h_{F}^{E} = (h_{E-1}^{E})_{F} + (1 - x_{1})_{F} h_{A}^{E} + (1 - x_{1E})(h_{A-1}^{E})_{E}$$
 (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段の実験室用精留搭であり,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NcMahon 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, DHA40) を用いて25℃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、±0.0001 g^{.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ーメータ^{30,32,33,34)}により比較的数多く報告さ 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 J·mol⁻¹)を選んで行った.そして,他のカロリーメー 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±0.5 % 以内(最大誤差±4J·mol⁻¹)で一致した.また,溶液に密度差があるベンゼンー 四塩化炭素系(等モル分率で約 120 J·mol⁻¹)で,最大誤差は±1.0J·mol⁻¹以内, 発熱系であるクロロベンゼンートルエン系(等モル分率で約 -120J·mol⁻¹)で, 最大誤差は±0.5J·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.

$$h_{IJ}^{E} = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_{i} (x_{I} - x_{J})^{i-1}}{1 - k(x_{I} - x_{J})}$$
(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。

$$\sigma h^{E} = \sqrt{\sum_{i=1}^{m} (h_{i,exptl}^{E} - h_{i,calcd}^{E})^{2}/(m-n)}$$
(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ー 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,メタノールークロロホルム 系,メタノールー四塩化炭素系,および,エタノールー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.

| $ \begin{array}{c} [][J \cdot mol^{-1}][J \cdot mol^{-1}] [][J \cdot mol^{-1}][J \cdot mol^{-1}] [J \cdot mol^{-1}][J \cdot mol^{-1$ | ×1 | h^E | ∂h ^Ĕ | ×1 | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$. | δh ^Ė | \mathbf{x}_{1} | h^{E} | ${oldsymbol{\delta}}{}_{ m h}{}^{ m E}$ |
|--|--------|------------------------|-----------------------|----------|-----------------------------|--------------------|------------------|-----------------------|---|
| [No. 1] Acetonitrile(1)-chlorobenzene(2) at $25^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 0.0376 17.2 -0.1 0.5218 56.5 -0.1 0.7702 44.3 -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 $35^{\circ}C$ 0.0644 -12.4 0.1 0.5124 -58.5 -0.1 0.7566 -45.1 -0.1 0.2873 41.5 1.8 0.0 0.7157 49.9 0.1 [No. 4] Acetonitrile(1)-methyl acetate(2) at $35^{\circ}C$ 0.0644 -12.4 0.1 0.5124 -58.5 -0.1 0.7566 -45.1 -0.1 0.2879 -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 $35^{\circ}C$ 0.0644 -12.4 0.1 0.6124 -58.5 -0.1 0.7566 -45.1 -0.1 0.1575 -28.7 -0.1 0.5662 -58.1 -0.1 0.9300 -23.0 -0.0 0.2874 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 0.1 0.9000 -23.0 -0.0 0.2974 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 0.1 0.9000 -23.0 -0.0 0.2974 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 1.0 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 $25^{\circ}C$ 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 2381 -0.9 0.3060 627.7 0.0 0.6495 592.9 -0.5 0.9191 177.8 -0.7 0.3818 675.9 -0.8 0.6869 552.1 -1.9 0.9510 112.1 0.8 0.4444 690.4 -0.3 | [—][J | ·mol ⁻¹][J | J·mol ⁻¹] | [][J | •mol ⁻¹][| $J \cdot mol^{-1}$ | [—][J· | mol ⁻¹][J | $[\cdot mol^{-1}]$ |
| 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 $35^{\circ}C$ 0.0175 -63.7 6.0 0.3663 -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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 0.2974 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 0.1 0.9000 -23.0 -0.0 0.2974 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 0.1 0.9000 -23.0 -0.0 0.3927 -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 $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.3388 675.9 -0.8 0.6869 552.1 -1.9 0.9510 112.1 0.8 0.3484 650.4 -1.0 | [No. | 1] Acetor | nitrile(1 |)-chlor | obenzene | (2) at 2 | 5°C | | |
| 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 ^o C 0.0175 -63.7 6.0 0.3663 -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 ^o 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 ^o C 0.0644 -12.4 0.1 0.5124 -58.5 -0.1 0.7566 -45.1 -0.1 0.2279 -38.8 0.0 0.5992 -56.7 0.3 0.8579 -30.7 -0.0 0.3927 52.1 -0.1 0.6667 -53.3 -0.0 0.9320 -16.3 0.2 0.4470 -57.3 -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 ^o C 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 0.7827 -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 ^o C 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 0.7828 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 0.8893 238.1 -0.9 0.3060 627.7 0.0 0.6495 592.9 -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 0.4444 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.4144 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.4144 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 | 0.0412 | 91.5 | -1.0 | 0.5635 | 574.0 | 0.8 | 0.8207 | 380.5 | 0.1 |
| 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 0.7766 -45.1 -0.1 0.1575 -28.7 -0.1 0.5622 -58.1 -0.1 0.8671 -38.7 -0.1 0.2279 -38.8 0.0 0.5992 -56.7 0.3 0.8579 -30.7 -0.0 0.3267 -52.8 -0.0 0.6667 -53.3 -0.0 0.9320 -16.3 0.2 0.4601 55.0 -0.3 0.7157 49.9 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 0.7972 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 1.7 0.8271 354.0 0.8 0.1349 373.4 2.1 0.6375 607.1 2.4 0.8693 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 0.4444 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.4444 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 | 0.1148 | 222.7 | -0.2 | 0.6180 | 562.0 | 3.7 | 0.8696 | 303.0 | -0.4 |
| 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 0.6280 55.2 -0.0 0.9150 20.5 -0.1 0.3987 52.1 -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 0.3927 +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 0.4434 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.4174 413 60.4 -0.3 | 0.2061 | 363.3 | -0.7 | 0.6868 | 519.1 | -1.3 | 0.9172 | 212 6 | 0.6 |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 0.0644 -12.4 0.1 0.5124 -58.5 -0.1 0.7566 -45.1 -0.1 0.1575 -28.7 -0.1 0.6662 -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 0.3967 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 $25^{\circ}C$ 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 0.1470 -57.3 -0.0 0.7097 -49.9 -0.1 0.9722 -7.1 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 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 0.8893 238.1 -0.9 0.3660 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 0.4474 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.4174 690.4 -0.3 | 0.2980 | 465.7 | 1.4 | 0.7207 | 492.5 | -1.1 | 0 9565 | 121 3 | 0.0 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.3886 | 531.7 | -1.8 | 0.7689 | 445.2 | -0.6 | 0.9845 | 46 9 | 1 0 |
| [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 0.7566 -45.1 -0.1 0.3987 52.1 -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 0.2279 -38.8 0.0 0.5992 -56.7 0.3 0.8571 -38.7 -0.1 0.2974 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 0.1 0.99587 10.8 0.2 0.4401 55.0 -0.3 0.6759 2.9 0.1 0.8071 -38.7 -0.1 0.2974 -47.0 0.1 0.6274 -55.6 0.1 0.9900 -23.0 -0.0 0.3927 -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 0.782 234.8 -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 0.8993 238.1 -0.9 0.3060 627.7 0.0 0.6495 592.9 -0.5 0.9194 177.8 -0.7 0.318 675.9 -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 0.4484 690.4 -0.3 | 0.4770 | 568.0 | -1.7 | 011000 | 11014 | 0.0 | 0.0040 | 4010 | 1.0 |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 0.782 234.8 -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 0.9590 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 0.4444 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.4517 680.4 -0.3 | [No. | 2] Acetor | nitrile(1 |)-chlore | oform(2) | at 35°C | | | |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 0.8759 -30.7 -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 0.6667 -55.3 -0.1 0.97854 421.5 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 0.7072 -57.3 -0.0 0.7097 -49.9 -0.1 0.9722 -7.1 0.1 [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 0.391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 0.7072 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 0.8871 354.0 0.8 0.1349 373.4 2.1 0.6375 607.1 2.4 0.8590 297.2 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 0.4484 690.4 -0.3 | 0.0175 | -63.7 | 6.0 | 0.3563 | -778.7 | 1.1 | 0.6355 | -615.0 | -4.6 |
| 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 0.3267 -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 0.7072 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 0.4434 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.4517 680.4 -0.3 | 0.0550 | -203.4 | 4.4 | 0.4068 | -785.9 | 3.9 | 0.6900 | -527.8 | 1.1 |
| 0.1989 -601.4 -3.8 0.577 -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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 0.4517 680.4 -0.3 | 0.1181 | -405.6 | 0.6 | 0.4756 | -760.4 | 10.5 | 0.7645 | -400 6 | 3 8 |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 0.32627 -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 $25^{\circ}C$ 0.0391 122.1 -2.9 0.5772 652.4 0.9 0.7854 421.5 0.1 0.782 234.8 -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 0.4517 680.4 -0.3 | 0.1989 | -601.4 | -3.8 | 0.5577 | -711.0 | -5:0 | 0.1040 | -205 8 | _0 1 |
| [No. 3] Acetonitrile(1)-ethyl acetate(2) at $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 0.8869 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 0.4517 680.4 -0.3 | 0.2863 | -734.6 | -6.2 | 0.5861 | -678 4 | _3 9 | 0.0700 | -205.6 | -0.1 |
| [No. 3] Acetonitrile(1)-ethyl acetate(2) at $35^{\circ}C$ 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 $35^{\circ}C$ 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 0.3967 -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 $25^{\circ}C$ 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 0.4517 680.4 -0.3 | 0.2000 | 10410 | 0.2 | 0.0001 | -01014 | -019 | 0.3000 | -10.0 | -0.5 |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 | [No. | 3] Acetor | nitrile(1 |)-ethyl | acetate(| 2) at 35 | 5°C | | |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 0.3627 -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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.0876 | 17.2 | -0.1 | 0.5218 | 56.5 | -0.1 | 0.7702 | 44.3 | -0.0 |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.1991 | 32.9 | -1.1 | 0.5773 | 56.7 | 0.2 | 0.8239 | 37.0 | -0.1 |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.2473 | 41.5 | 1.8 | 0.6171 | 55.9 | 0.3 | 0.8713 | 29.2 | -0.0 |
| 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 $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.3321 | 47.5 | -0.3 | 0.6280 | 55.2 | -0.0 | 0.9150 | 20.5 | -0.1 |
| 0.4601 55.0 -0.3 0.7157 49.9 0.1 [No. 4] Acetonitrile(1)-methyl acetate(2) at $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.3987 | 52.1 | -0.3 | 0.6750 | 52.9 | 0.1 | 0.9587 | 10.8 | 0.2 |
| [No. 4] Acetonitrile(1)-methyl acetate(2) at $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.4601 | 55.0 | -0.3 | 0.7157 | 49.9 | 0.1 | | | ••• |
| [No. 4] Acetonitrile(1)-methyl acetate(2) at $35^{\circ}C$ 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 $25^{\circ}C$ 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 | | | | | | | | | |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | [No. | 4] Acetor | hitrile(1 |)-methy] | l acetate | e(2) at 3 | 35°C | | |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.0644 | -12.4 | 0.1 | 0.5124 | -58.5 | -0.1 | 0.7566 | -45.1 | -0.1 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.1575 | -28.7 | -0.1 | 0.5662 | -58.1 | -0.1 | 0.8071 | -38.7 | -0.1 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.2279 | -38.8 | 0.0 | 0.5992 | -56.7 | 0.3 | 0.8579 | -30.7 | -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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.2974 | -47.0 | 0.1 | 0.6274 | -55.6 | 0.1 | 0.9000 | -23.0 | -0.0 |
| 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 $25^{\circ}C$ 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 | 0.3627 | -52.8 | -0.0 | 0.6667 | -53.3 | -0.0 | 0.9320 | -16.3 | 0.2 |
| [No. 5] Methanol(1)-acetone(2) at $25^{\circ}C$ 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 | 0.4470 | -57.3 | -0.0 | 0.7097 | -49.9 | -0.1 | 0,9722 | -7.1 | 0.1 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | [No. | 5] Methan | ol(1)-ac | etone(2) | at 25 ⁰ 0 | ; | | - - - | |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.0391 | 122.1 | -2.9 | 0.5772 | 652.4 | 0.9 | 0.7854 | 421.5 | 0.1 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.0782 | 234.8 | -0.6 | 0.6155 | 625.5 | 1.7 | 0.8271 | 354 0 | 0.8 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.1349 | 373.4 | 2.1 | 0.6375 | 607.1 | 2.4 | 0.8590 | 297.2 | 0.7 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.2163 | 520.7 | 0.4 | 0.6381 | 603.1 | -1.1 | 0.8893 | 238 1 | -0.9 |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 0.3060 | 627.7 | 0.0 | 0.6495 | 592 Q | -0-5 | 0.0104 | 177 8 | -0.7 |
| $0.4484 690.4 -1.0 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 \\ 0.5173 680.4 -0.3 0.7345 494.1 -0.8 0.9811 44.3 0.3 0.5173 680.4 -0.3 0.5173 $ | 0.3818 | 675.9 | -0.8 | 0.6860 | 552.3 | _1 0 | 0.05104 | 110 1 | 0.2 |
| 0.5173 680.4 - 0.3 | 0.4484 | 690.4 | -1 A | 0.7345 | 104 I | -1.3 | 0.0011 | 112.1 | 0.0 |
| | 0.5173 | 680.4 | -0.3 | 0.1040 | 707.1 | -0+0 | 0.3011 | 77.0 | 0.0 |

Continued

| ×1 | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | $\delta \mathrm{h}^{\mathrm{E}}$ | \mathbf{x}_{1} | h^{E} | $\delta h^{ m E}$ | \mathbf{x}_{1} | $\mathbf{b}^{\mathbf{E}}$ | δh^{E^+} |
|---------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|------------------|--|--|
| [][J•'n | nol ⁻¹][. | J·mol ⁻¹] | [][J· | mol ⁻¹][J | .mol ⁻¹] | [—][J· | mol ⁻¹][J | ·mol ⁻¹] |
| [No. 6] | Methar | nol(1)-ch | lorobenz | ene(2) a | t 25 ⁰ C | | •••••••••••••••••••••••••••••••••••••• | ······································ |
| 0.0264 | .305.1 | 12.6 | 0.5137 | 474.0 | 2.5 | 0.7512 | 236.5 | 07 |
| 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] | Methar | nol(1)-ch | loroform | (2) at 2 | :5 ⁰ 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 | 0.0007 | -997 / | |
| 0.2237 | 277.8 | 0.5 | 0.7021 | -608 1 | | 0.9917 | -60 3 | 1 2 |
| 0.3007 | 130.4 | 4.6 | 0.7480 | -630 8 | -5.6 | 0.9047 | -03.3 | 1.0 |
| 0.3836 | -53.0 | -2.7 | 0.1400 | -030.0 | -5.0 | 0.9905 | -17.0 | -1.2 |
| [No. 8] | Methar | nol(1)-te | trachlor | omethane | (2) at 2 | 5 [°] C | | |
| 0.0306 | 238.6 | 18.2 | 0.5609 | 141.5 | -1.6 | 0.7833 | 78 | 07 |
| 0.0702 | 296.4 | -5.6 | 0.6239 | 99.6 | -0.9 | 0.1000 | _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 | 0.0031 | -26.5 | -0.0 |
| 0.2896 | 297.1 | 2.9 | 0 7075 | 46 7 | 27 | 0,9031 | -20.0 | -1.4 |
| 0.3538 | 268.8 | 3.0 | 0 7382 | 31 Q | 1 8 | 0.9437 | -23.3 -14.7 | -1.1 _1 1 |
| 0.4664 | 202.9 | -1.1 | 0.7002 | 01.0 | 1.0 | 0.5115 | -14+1 | |
| [No. 9] | Ethanc | ol(1)-chl | orobenzei | ne(2) at | 25 ⁰ C | | | |
| 0.0308 | 325 6 | 5 1 | 0 5255 | 649 3 | 16 | 0 7499 | 256 A | 0.0 |
| 0.0866 | 566 6 | | 0.5200 | 107 D | -1.0 | 0.7430 | 200.4 | 1 2 |
| 0.1652 | 601 5 | -0.0 | 0.5765 | 401.0 | -1.1 | 0.8040 | 104 4 | 1.3 |
| 0.1052 | 721 0 | 1.0 | 0.0074 | 403.4 | 2.1 | 0.8620 | 104.4 | -0.3 |
| 0.2040 | 602 0 | -1.9 | 0.6417 | 427.4 | -5.0 | 0.9172 | 49.2 | -1.9 |
| 0.3713 | 625 2 | -2.3 A A | 0.6451 | 396.1 | -4.1 | 0.9664 | 14.3 | 2.1 |
| 0.4001 | 023.2 | 7.4 | 0.0303 | 332.0 | -1.1 | | | |
| [No. 10 |] Ethan | ol(1)-te | trachlor | omethane | (2) at 2 | 5 ⁰ 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 |
| | | | | | | | | |

-24-

Continued

| × ₁ | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | δh^{E} | \mathbf{x}_{1} | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | ${\delta { m h}}^{ m E}$ | \mathbf{x}_{1} | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | $\delta h^{ m E}$ |
|----------------|---------------------------|----------------------|------------------|---------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------|----------------------|
| [][J·1 | mol ⁻¹][J | •mol ⁻¹] | [][J• | mol ⁻¹][J | ·mol ⁻¹] | [][J· | mol ⁻¹][J | •mol ⁻¹) |
| [No. 1 | 1] Metha | nol(1)-a | cetonitr | ile(2) a | t 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. 1 | 2] Metha | nol(1)-s | cetonitr | ile(2) a | t 35 ⁰ 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. 1 | 3] Ethan | ol(1)-ac | etonitri | le(2) at | 25 ⁰ 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. 1 | 4] Ethan | ol(1)-ac | cetonitri | .le(2) at | 35 ⁰ 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. 1 | 5] Ethyl | acetate | e(1)-cycl | ohexane (| 2) at 25 | 5°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 |
| <u></u> | | | | | | | · | |

| System(1-2) | Temp. | | Coefficier | nts [J·mol | -1] | | | Standard | Ref. |
|---------------------------------|-------|----------------------------------|------------|----------------------------------|----------------|----------------|--------------|------------------------|-----------|
| | | ^А 1 А ₆ | A2 A7 | А ₃ А ₈ | ^A 4 | А ₅ | - k [] | [J·mol ⁻¹] | |
| 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 worl |
| Acetonitrile- chloroform | 35 | -3024.25 | 1381.29 | 226.07 | -107.36 | | | 5.3 | This worl |
| Acetonitrile- ethyl acetate | 35 | 225.42 | 38.66 | 22.03 | -13.76 | | | 0.6 | This worl |
| Acetonitrile- methyl acetate | 35 | -233.54 | -17.79 | 1.01 | -16.58 | | | 0.1 | This wor |
| Methanol- acetone | 25 | 2742.91 | -493.34 | 131.61 | -22.28 | | | 1.4 | This wor |
| Methanol acetonitrile | 25 | 4344.82 | -826.48 | 781.85 | -230.57 | 33.61 | · | 0.7 | This wor |
| | 35 | 4555.11 | -813.61 | 680.72 | -113.21 | 67.53 | | 0.5 | This work |
| Methanol- | 25 | 1935.42 3737.13 | -1796.61 | 2016.04 | -1744.54 | -3697.74 | | 7 1 | This work |
| Methanol- | 25 | -1202.27 | -4705.87 | -1965.98 | -1194.11 | 2335.09 | -0.4301 | 5 1 | This wor |
| Methanol- | 25 | 732.77 | -588.62 | -811.73 | -465.11 | | -0.9284 | 0+1 | THIS WOL |

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

-26-

continued

| | System(1-2) | Temp. | | Coefficier | nts [J·mol | ·1] | • | | Standar | d Ref. |
|-----|----------------------------|-------|----------------------------------|------------|----------------------------------|----------------|----------------|---------|--------------------------------|-----------|
| | | [0] | A ₁ A ₆ | A2 A7 | А ₃ А ₈ | A ₄ | A ₅ | k () | deviati [J·mol ⁻ | on 1] |
| | 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- | 25 | 2310.79 | -2129.62 | 1436.67 | -2424 80 | -2414 79 | | 0.8 | This work |
| | chlorobenzene | | 4038.10 | 5634.93 | -6450.23 | 2121.00 | -2414+10 | | 5.1 | This work |
| -27 | Ethanol- cvclohexane | 25 | 2540.22 | 2059.50 | 586.16 | 472.64 | | -0.9761 | | |
| , | Ethanol- | 25 | 5069.42 | -580.27 | 1188.85 | -523.07 | | | 0.8 | 14 |
| | Ethanol- | 25 | 941.37 | -997.33 | -1234.53 | -387.81 | | ~0.9333 | 12.4 | 15 |
| | tetrachloromet | hane | 0000 00 | | | | | | 5.8 | This work |
| | cvclohexane | 25 | 2328.89 | 1197.37 | -298.37 | 286.81 | | -0.9853 | | |
| | 1-Propanol- | 25 | 6034.21 | -880.55 | 960.17 | 93.10 | | | 2.6 | 14 |
| | 2-Propanol- | 25 | 3199.56 | 2086.92 | -338.32 | 155.52 | | -0.9760 | 6.3 | 7 |
| | cyclohexane 2-Propanol- | 25 | 7102.33 | -341.47 | 1046.44 | -93.98 | | | 2.2 | 13 |
| | ethyl acetate | | | | | 00.00 | | | 6.9 | 5 |
| | | | | | | | | | | |

continued

-28-

.

| System(1-2) | Temp. | | Coefficien | | Standard | Ref. | | | |
|-------------------------------|------------|----------------------------------|------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------|----------------------|-----------|
| | | A ₁ A ₆ | A2 A7 | A ₃ A ₈ | А ₄ | A ₅ | k [—] | (J·mol ⁻¹ |] |
| Benzene- tetrachloromet | 25 hane | 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) | | Coefficien | its [J ⁻¹ ·mol | .] | | | Ref. |
|-------------------------------------|---------------|------------------|---------------------------|------------------|--------------------|------------------|----------|
| · · · | A'i | A'2 | A'3 | Α, | A; | A; 6 | |
| Methanol-benzene Ethanol-benzene | 4.0084 3.2733 | 2.4775 2.1376 | -0.2986 0.2564 | 0.4673 0.6895 | -0.0729 -0.0321 | 0.0560 0.0388 | 11 11 |





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





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




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



Fig. I-7

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









Fig. 1-9

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





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

| | ••• mil | | 040000 | | | ernary s | yacema. | |
|------------------|-----------------------|------------------------|------------------|----------------|------------------------|------------------|------------------|------------------------|
| \mathbf{x}_{1} | ×2 | $-h^{E}$ | \mathbf{x}_{1} | \mathbf{x}_2 | $-h^E$ | \mathbf{x}_{1} | \mathbf{x}_{2} | $-h^{E}$ |
| [—] | () | [J·mol ⁻¹] | [] | [] | [J·mol ⁻¹] | [] | [] | [J·mol ⁻¹] |
| [No. | 16] Ace | etonitrile(| 1)-chlo | roform(| 2)-ethyl | acetate() | 3) at 3 | 5°ca |
| : | $x_2' = 0.$ | 2526 | 1 | $x_2' = 0$ | 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 | | | | | | |
| 5 17- | 1 17 1 4 | | | • | <u>.</u> | | | - - 0-b |
| [NO. | [7] ACE | tonitrile(| 1)-chioi | roform(| 2)-methyi | acetate | (3) at | 35°C~ |
| | $x_{2}^{\prime} = 0.$ | 2505 | 2 | $c_2 = 0.$ | 4927 | 2 | $x'_{2} = 0.$ | 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 |

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

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

0.7792 0.1088

0.7014 0.0748 205.5 0.7148 0.1405

0.7340 0.0667 180.5 0.7494 0.1235

159.1

138.9

0.7626 0.0595

0.7902 0.0525

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

308.6

265.1

228.9

0.7574 0.1802

0.7813 0.1624

0.7988 0.1494

343.0

305.1

277.7

| ×1 | ×2 | h^E | ×1 | \mathbf{x}_2 | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | ×1 | \mathbf{x}_2 | \mathtt{h}^{E} |
|--|--|---|--|--|---|--|--|--|
| [—] | [] | [J•mol ⁻¹] | [] | [] | $[J \cdot mol^{-1}]$ | [—] | [] | [J·mol ⁻¹] |
| [No. | 18] Met x; = 0. | hanol(1)– 2512 | benzene | $(2) - tet x'_{2} = 0.$ | rachlorome 5095 | thane(3 |) at 25 $x_{2}^{\prime} = 0.$ | o _C c 7508 |
| 0.0185 0.0313 0.0584 0.1287 0.2409 0.3817 0.4731 0.5434 0.6157 0.6202 0.6725 0.7257 0.7257 0.7712 0.8036 | $\begin{array}{c} 0.2466\\ 0.2433\\ 0.2366\\ 0.2190\\ 0.1907\\ 0.1553\\ 0.1324\\ 0.1147\\ 0.0965\\ 0.0954\\ 0.0823\\ 0.0689\\ 0.0575\\ 0.0493\\ 0.0493\\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} 280.9\\ 357.8\\ 430.0\\ 489.3\\ 488.8\\ 422.1\\ 357.3\\ 299.3\\ 237.6\\ 233.8\\ 187.3\\ 141.5\\ 104.9\\ 80.6\\ \end{array}$ | 0.0352 0.1883 0.3708 0.4979 0.5497 0.6106 0.6589 0.6948 0.6965 0.7120 0.7448 0.7808 0.8094 0.8313 | 0.4916 0.4135 0.3206 0.2558 0.2294 0.1984 0.1738 0.1555 0.1546 0.1467 0.1300 0.1117 0.0971 0.0859 | $\begin{array}{r} 428.3\\ 602.3\\ 545.6\\ 451.4\\ 405.6\\ 346.7\\ 298.2\\ 261.6\\ 259.4\\ 243.1\\ 210.0\\ 173.8\\ 145.7\\ 124.7 \end{array}$ | 0.0261 0.1060 0.2865 0.3953 0.4918 0.5451 0.5966 0.6372 0.6701 0.6716 0.7234 0.7609 0.7903 0.8141 | $\begin{array}{c} 0.7312\\ 0.6712\\ 0.5357\\ 0.4540\\ 0.3816\\ 0.3416\\ 0.3028\\ 0.2724\\ 0.2476\\ 0.2465\\ 0.2076\\ 0.1795\\ 0.1574\\ 0.1396\end{array}$ | 376.3 610.0 670.7 622.9 552.4 504.8 453.6 410.6 374.2 372.5 312.9 268.8 234.2 206.0 |
| [No.] | 19] Meti | 65.6 hanol(1)-a 2489 | 0.8476 chlorofo | 0.0776 orm(2)-e $k_2' = 0.4$ | 109.8 acetone(3) 4999 | 0.8330 at 25 ⁰ (| 0.1254 c_2^d $c_2^i = 0.7$ | 183.6 7503 |
| 0.0513 0.0832 0.1315 0.1906 0.2579 0.3005 0.3699 0.4306 0.5738 0.6135 0.6698 0.7272 0.7566 0.7879 0.8068 0.8159 | 0.2361 0.2282 0.2162 0.2015 0.1847 0.1741 0.1568 0.1417 0.1228 0.1061 0.0962 0.0822 0.0679 0.0606 0.0528 0.0481 0.0458 | -947.2 -821.4 -649.3 -470.9 -306.8 -218.5 -100.3 -18.1 57.1 102.8 119.3 132.7 134.0 131.3 124.4 118.9 115.8 | 0.0384 0.1009 0.1742 0.2380 0.3165 0.4002 0.4805 0.5571 0.6017 0.6283 0.7143 0.7401 0.7649 0.7885 | 0.4806 0.4495 0.4128 0.3810 0.3417 0.2999 0.2597 0.2214 0.1991 0.1858 0.1608 0.1428 0.1300 0.1175 0.1057 | -1682.3 -1407.8 -1160.1 -988.4 -816.5 -669.2 -552.6 -457.2 -405.3 -379.6 -329.6 -294.1 -269.0 -245.0 -222.2 | 0.0098 0.0496 0.1178 0.1911 0.2482 0.2989 0.3482 0.4006 0.4701 0.5509 0.6004 0.6063 0.6345 0.6570 0.6907 0.7217 0.7436 0.7702 0.7920 | 0.7429 0.7131 0.6619 0.6069 0.5641 0.5260 0.4890 0.4497 0.3976 0.3976 0.2998 0.2954 0.2743 0.2573 0.2573 0.2321 0.2088 0.1924 0.1560 | $\begin{array}{r} -1522.6\\ -1325.0\\ 1098.7\\ -952.0\\ -876.0\\ -825.4\\ -787.3\\ -754.5\\ -716.5\\ -674.8\\ -644.3\\ -644.3\\ -640.0\\ -621.1\\ -603.3\\ -574.0\\ -543.3\\ -518.3\\ -484.4\\ -453.9 \end{array}$ |

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

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

| x ₁ | x ₂ | h^{E} | ×1 | *2 | h^{E} | \mathbf{x}_{1} | x ₂ | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ |
|----------------|--------------------|------------------------|----------|---------------|------------------------|------------------|----------------------|---------------------------|
| [] | [] | [J·mol ⁻¹] | [] | [] | [J·mol ⁻¹] | [] | [] [| J·mol ⁻¹] |
| [No. 2 | 20] Eth | anol(1)-be | enzene() | 2)-tetr | achloromet | thane(3 |) at 25 ^C | c ^e |
| 2 | $\frac{1}{2} = 0.$ | 2503 | 3 | $x'_{2} = 0.$ | 5007 | 2 | $x_2^1 = 0.7$ | 504 |
| 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 $\{(x_2^i)$ benzene+ $(1-x_2^i)$ tetrachloromethane}.

Continued

| ×1 | \mathbf{x}_{2} | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | ×1 | \mathbf{x}_2 | h^{E} | \mathbf{x}_{1} | ×2 | h^{E} |
|----------|------------------|---------------------------|----------|----------------|------------------------|------------------|--------------|------------------------|
| [—] | (—) | $[J \cdot mol^{-1}]$ | [—] | [] | [J•mol ⁻¹] | [] | [—] | [J·mol ⁻¹] |
| [No. 2] | l] Etha | anol(1)-et | thyl ace | etate(2 |)-cyclohe | kane(3) | 25°cf | |
| x | 2 = 0.2 | 2476 | 2 | $c_2' = 0.$ | 4983 | 3 | $x_2' = 0.'$ | 7518 |
| 0.0258 0 | 0.2414 | 1335.6 | 0.0221 | 0.4872 | 1497.2 | 0.0161 | 0.7397 | 1085.4 |
| 0.0628 0 | 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 | 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 | | | |
| | | | | | | | | |

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

| × ₁ | ×2 | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | ×1 | x ₂ | h^E | \mathbf{x}_{1} | ×2 | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ |
|----------------|--------------|---------------------------|---------|----------------|------------------------|------------------|-----------------------|---------------------------|
| [—] | [—] | [J mol ⁻¹] | [] | [] | [J mol ⁻¹] | [] | (—) | [J mol ⁻¹] |
| [No. | 22] 1-P | ropanol(1 |)-ethyl | acetat | e(2)-cyclo | ohexane | (3) 25 ⁰ (| ,g |
| : | $x_2' = 0.2$ | 2491 | 3 | $c_2' = 0.$ | 5008 | 3 | $c_2' = 0.7$ | 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 | 0.2750 | 1411.8 |
| 0.7289 | 0.0675 | 740.8 | 0.6995 | 0.1484 | 1076.0 | 0.6822 | 0.2394 | 12.79.8 |
| 0.7652 | 0.0585 | 653.0 | 0.7272 | 0.1347 | 989.3 | 0.7500 | 0.1062 | 1107.0 |
| | | | 0.7502 | 0.1233 | 914.7 | 0.7528 | 0,1862 | 1056.5 |
| | | | 0.7198 | 0.1087 | 810.0 | | | |
| | | | 0.1993 | 0.1000 | 657 0 | | | |
| | | | 0.0200 | 0.0013 | 9 563 8 | | | |
| | | | 0.8707 | 0.0647 | 494.9 | | | |
| | | | | | | | | |

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

| ×1 | ×2 | h ^E . | \mathbf{x}_{1} | ×2 | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | \mathbf{x}_{1} | ×2 | $\mathbf{p}_{\mathbf{E}}$ |
|---------|---------------------|------------------------|------------------|----------------|---------------------------|------------------|--------------|---------------------------|
| [] | [—] | [J mol ⁻¹] | [], | [—] | [J mol ⁻¹] | [—] | [] | J mol ⁻¹] |
| [No. 2 | 3]`2-P | ropanol(1) |)-ethyl | acetat | e(2)-cyclo | ohexane | (3) at 2 | 25°c ^h |
| x | $\frac{1}{2} = 0.1$ | 2487 | | $x'_{2} = 0.1$ | 5021 | 2 | $c_2' = 0.7$ | (573 |
| 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 $\{(x'_2) \text{ ethyl acetate}+(1-x'_2) \text{ cyclohexane}\}$.

| ×1 | \mathbf{x}_{2} | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | \mathbf{x}_{1} | \mathbf{x}_{2} | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ | \mathbf{x}_{1} | ×2 | h^{E} |
|--|---|---|--|--|--|--|---|--|
| [—] | [—] | [J·mol ⁻¹] | [] | [} | [J·mol ⁻¹] | [] | [] | [J·mol ⁻¹] |
| [No. 2 | 24] Met | hanol(1)-a 2500 | acetoni: | trile(2 k; = 0. |)-benzene 5012 | (2) at 2 | $25^{\circ}C$ | 7496 |
| 0.0178 0.0379 0.0720 0.1456 0.2421 0.3032 0.3719 0.4525 0.5208 0.5750 0.6188 0.6462 0.6886 0.7395 0.7799 0.8125 | 0.2455 0.2405 0.2320 0.2136 0.1895 0.1742 0.1570 0.1369 0.1198 0.1062 0.0953 0.0884 0.0778 0.0651 0.0550 0.0469 | 421.0 549.9 706.8 894.6 984.5 993.0 972.3 915.4 848.3 782.3 722.0 681.2 613.2 525.6 451.7 389.6 224.2 | 0.0170 0.0406 0.0728 0.1137 0.1588 0.2261 0.3061 0.3885 0.4579 0.5324 0.5963 0.6385 0.6571 0.7025 0.7301 0.7593 | $\begin{array}{c} 2\\ 0.4927\\ 0.4808\\ 0.4647\\ 0.4442\\ 0.4216\\ 0.3879\\ 0.3478\\ 0.3065\\ 0.2717\\ 0.2343\\ 0.2023\\ 0.1812\\ 0.1719\\ 0.1812\\ 0.1719\\ 0.1491\\ 0.1353\\ 0.1206\\ 0.1266\end{array}$ | 553.0 680.4 818.2 946.4 1044.0 1128.1 1161.7 1141.7 1090.4 1008.0 917.1 847.3 814.3 728.5 672.8 616.7 | 0.0135 0.0367 0.0769 0.1121 0.2359 0.2897 0.3677 0.4540 0.5179 0.5667 0.5760 0.6144 0.6580 0.7029 0.7395 0.2020 | 2 - 0.7395 0.7395 0.6920 0.6655 0.6215 0.5727 0.5324 0.4740 0.4092 0.3614 0.3248 0.3179 0.2890 0.2890 0.2227 0.1952 | 478.3 609.2 782.5 901.6 1040.0 1140.9 1185.7 1203.4 1166.8 1109.5 1049.4 1037.5 979.7 905.3 818.9 741.0 |
| 0.8406 0.8564 | 0.0398 0.0359 | 334.3 302.8 | 0.7890 0.8171 0.8392 | 0.1057 0.0917 0.0806 | 549.9 484.2 430.8 | 0.7699 0.7872 | 0.1725 0.1595 | 671.6 630.2 |
| [No. 2 x | 25] Met 2; = 0. | hanol(1)-a 2499 | acetonit | trile(2) |)-chlorob 5004 | enzene(3 | 3) at 25 c ₂ = 0.7 | 5 ⁰ C ^j 7502 |
| 0.0207 0.0677 0.1631 0.2721 0.3873 0.4858 0.5807 0.6465 0.7140 0.7383 0.7801 0.8096 0.8320 0.8507 0.8633 0.8701 | 2 0.2447 0.2330 0.2091 0.1819 0.1531 0.1285 0.1048 0.0883 0.0715 0.0654 0.0549 0.0476 0.0420 0.0373 0.0342 0.0325 | 578.5 808.0 990.9 1016.6 952.0 848.2 718.6 616.1 503.7 459.4 386.1 334.1 294.7 261.7 239.7 227.7 | 0.0326 0.0940 0.1871 0.3169 0.4310 0.5292 0.6024 0.6376 0.6694 0.6997 0.7429 0.7816 0.8312 0.8366 0.8493 | 2 0.4841 0.4534 0.4068 0.3418 0.2848 0.2356 0.1990 0.1814 0.1654 0.1503 0.1287 0.1093 0.0945 0.0818 0.0754 | 765.3 995.6 1164.9 1204.3 1125.2 1002.3 884.7 821.5 760.9 700.2 609.0 523.2 455.9 396.9 366.7 | 0.0302 0.0840 0.1485 0.2239 0.3062 0.3800 0.4603 0.5263 0.5263 0.5808 0.6257 0.6454 0.6930 0.7392 0.7736 0.7987 0.8136 0.8248 | 2 0.7276 0.6872 0.6388 0.5823 0.5205 0.4652 0.4049 0.3554 0.3145 0.2809 0.2660 0.2303 0.1957 0.1698 0.1510 0.1397 0.1315 | 630.8 852.3 1028.4 1154.6 1211.6 1210.6 1163.8 1095.3 1020.7 946.4 913.5 822.6 723.5 644.3 583.2 544.8 516.6 |

ⁱValues of h^{E} were obtained by mixing pure methanol with $\{(x'_{2}) | acetonitrile+(1-x'_{2}) | benzene\}$. ^jValues of h^{E} were obtained by mixing pure methanol with $\{(x'_{2}) | acetonitrile+(1-x'_{2}) | chlorobenzene\}$.

| ×1 | ×2 | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}_{\mathbf{c}}$ | ×1 | ×2 | $h^{\mathbf{E}}$ | ×1 | \mathbf{x}_{2} | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ |
|----------------------------|----------------------------|--|---------------|--|-----------------------------|----------------------------|--|----------------------------|
| [—] · | [—] | [J·mol ⁻¹] | [] | [—] | [J·mol ⁻¹] | [] | [] | [J·mol ⁻¹] |
| [No. 2 x 0.0133 | 6] Eth 2 = 0. 0.2471 | anol(1)-ac 2504 413.7 | o.0143 | rile(2) k ₂ ' = 0. 0.4927 | -benzene(; 4998 556.1 | 3) at 29 2 0.0124 | $5^{\circ}C^{k}$ $k_{2}' = 0.7$ 0.7407 | 7500 489.6 |
| 0.0506 0.1177 0.2272 | 0.2378 | 684.3 962.9 | 0.0497 | 0.4750 | 789.4 1039.5 | 0.0325 | 0.7257 | 640.7 819.3 |
| 0.3165 | 0.1935 0.1712 0.1540 | 1194.5 1177.8 | 0.1748 | 0.3684 | 1246.1 1370.9 1402.6 | 0.1028 | 0.6398 | 996.5 1162.9 1298.8 |
| 0.4497 | 0.1378 | 1132.9 1054.6 | 0.4133 0.4716 | 0.2933 | 1382.9 1337.8 | 0.2368 | 0.5724 | 1380.2 1426.6 |
| 0.5703 0.5943 0.6315 | 0.1076 0.1016 0.0923 | 985.5 947.8 883.9 | 0.5270 | 0.2364 0.2235 0.2035 | 1273.5 1236.6 1171.4 | 0.2999 | 0.5251 0.5002 | 1461.8 1486.0 1500.3 |
| 0.6839 | 0.0792 | 783.8 685.8 | 0.6395 | 0.1802 | 1083.8 1002.7 | 0.4110 0.4613 | 0.4417 0.4040 | 1498.9 |
| 0.7644 0.7936 | 0.0590 | 609.9 541.4 | 0.7107 | 0.1446 | 925.3 833.2 761 5 | 0.5094 | 0.3680 | 1436.4 1422.5 |
| 0.0100 | 0.0402 | 400,1 | 0.7903 | 0.1048 | 715.5 | 0.5937 0.6233 | 0.3047 | 1323.9 1272.0 |
| | | | | | | 0.6528 | 0.2604 0.2388 | 1213.8 1150.3 |
| | | | | | | 0.7135 0.7197 0.7472 | 0.2149 0.2102 0.1896 | 1073.4 1057.4 983.8 |
| | | | | | | 0.7582 | 0.1814 | 952.4 |

^kValues of h^E were obtained by mixing pure ethanol with $\{(x'_2)$ acetonitrile+ $(1-x'_2)$ benzene $\}$.

| ×1 | \mathbf{x}_2 | h^{E} | \mathbf{x}_1 | x ₂ | \mathtt{h}^{E} | x ₁ | \mathbf{x}_{2} | $\mathbf{h}^{\mathbf{E}}$ |
|--------|---------------------|------------------------|----------------|----------------|---------------------------|----------------|------------------|---------------------------|
| [] | [] | [J·mol ⁻¹] | [] | [—] | [J·mol ⁻¹] | [-] | [] | $[J \cdot mol^{-1}]$ |
| {No. 2 | 27] Eth | anol(1)-a | cetonit: | rile(2) | -chlorobe | nzene(3 |) at 25 | °C1 |
| > | $\frac{2}{2} = 0.1$ | 2500 | | $x_2 = 0.1$ | 5003 | . 1 | $x_2' = 0.$ | 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 $\{(x_{2}^{\prime})acetonitrile+(1-x_{2}^{\prime})chlorobenzene\}$.

次式を使ってスムーズ化された.

$$h_{123}^{E} = h_{12}^{E} + h_{13}^{E} + h_{23}^{E} + x_{1}x_{2}x_{3}\Delta_{123}$$
 (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.

$$h_{12}^{E} = \frac{10^{4} x_{1}x_{2}}{\sum_{i=1}^{n} A_{i}^{*}(x_{1} - x_{2})^{i-1}}$$
(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B₁ ~ B₉ 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.

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

ただし、メタノールーベンゼンー四塩化炭素系およびエタノールーベンゼンー 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)では相関できなかった、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。

$$\Delta_{123} / RT = \frac{\sum_{i=1}^{n} B_i (1 - 2x_1)^{i-1}}{1 - \ell (1 - 2x_1)}$$
(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.メタノールークロロホルムー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

| 1 System 2 3 | Temp | B ₁ . B ₂ | B4 B5 | B7 B8 | L | Standard deviation |
|--|---------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------|-----------------------|
| | [°C] | [<u>—</u>] | [—] | [—] | [—] | $[J \cdot mol^{-1}]$ |
| Acetonitrile- chloroform- ethyl acetate | 35 | 2.8017 3.3289 5.1476 | -2.5140 -4.8706 -7.5227 | | | 4.0 |
| Acetonitrile- chloroform- methyl acetate | 35 | 0.9669 0.0236 -4.6954 | -0.6460 5.9127 1.8132 | | | 2.5 |
| Methanol- benzene- tetrachloromethane | 25 Э | 1.2541 -0.3988 0.5713 | 0.1811 0.0145 | · · · | 0.9475 | 6.6 |
| Methanol- chloroform- acetone | 25 | 5.0816 -1.8120 36.0952 | 4.5085 -85.2967 15.7927 | -2.5960 66.1970 | | 11.2 |
| Ethanol- benzene- tetrachloromethane | 25 e | 1.7445 -0.7396 0.8529 | -1.5830 1.4330 | | 0.9442 | 6.7 |
| Ethanol- ethyl acetate- cyclhexane | 25 | 18.6432 97.8738 5.1867 | -174.3727 64.4918 -122.2402 | 95.2314 -66.8938 141.6955 | | 20.0 |
| 1-Propanol- ethyl acetate- cyclohexane | 25 | 16.1518 72.2868 9.6072 | -123.3684 32.1540 -73.7800 | 65.6668 -37.9141 72.0037 | | 13.9 |
| 2-Propanol- ethyl acetate- cyclohexane | 25 | 18.7402 83.0621 30.8709 | -158.1244 -5.9769 -95.2383 | 101.2761 -18.4769 103.9213 | | 12.4 |
| Methanol- acetonitrile- benzene | 25 | 9.0417 38.4109 3.6644 | -59.0197 16.4077 -36.9350 | 28.4109 -18.0337 35.6508 | | 5.1 |
| Methanol- acetonitrile- chlorobenzene | 25 | 11.7070 56.8692 4.1123 | -97.1229 31.6511 -66.1805 | 49.6718 -32.5468 78.0587 | | 8.7 |
| Ethanol- acetonitrile- benzene | 25 | $11.1056 \\ 53.7053 \\ 4.6385$ | -92.7566 24.0925 -55.2985 | 49.5652 -25.2383 66.3208 | | 5.7 |
| Ethanol- acetonitrile- chlorobenzene | 25 | 11.3568 52.8649 2.9098 | -92.3285 31.5321 -57.6831 | 49.0254 -31.6533 77.4061 | | 6.4 |

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



Fig. 1-13

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





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



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



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,メタノールーベンゼン-四塩化炭素系, エタノールーベンゼン-四塩化炭素系,エタノールー酢酸エチルーシクロヘキサ ン系,1-プロパノールー酢酸エチルーシクロヘキサン系,2-プロパノールー酢酸 エチルーシクロヘキサン系,メタノールーアセトニトリルーベンゼン系,メタノ ールーアセトニトリルー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ーメータは、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、このカロリーメ 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℃あるいは35℃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

| Α, | = coefficients of Eq.(1-5) | [J·mol ⁻¹] |
|------------------|--|-----------------------------------|
| A'i | = coefficients of Eq.(1-8) | $[J^{-1} \cdot mol]$ |
| в, | = coefficients of Eqs.(1-9),(1-10) | [] |
| hĒ | = heats of mixing, excess enthalpy | [J·mol ⁻¹] |
| I | = electric current | (A) |
| k | = coefficient of Eq.(1-5) | [-] |
| l | = coefficient of Eq.(1-10) | [-] |
| 'n | = 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 | [Ω] |
| т | = absolute temperature | [K] |
| t | = time | [s] |
| x | = mole fraction | [] |
| x' | = initial mole fraction of pseudo-binary mixture | [] |
| | Greek letters | |
| ∆ ₁₂₃ | = function defined by Eqs.(1-9),(1-10) | [J·mol ⁻¹] |
| ðh ^E | $= h_{exptl}^{E} - h_{calcd}^{E}$ | [J·mol ⁻¹] |
| σ^{E} | = standard deviation | [J·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. : <u>Acta Salmanticensia, Cienc.</u>, 33, 7(1967-68).
- 2) Coomber, B.A. and C.I.A. Wormald : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 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 : <u>Collect.Czech.Chem.</u> <u>Commun.</u>,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. : <u>J.Fac.Sci.Tokyo</u>, 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 : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 1, 559(1969).
- 13) Nagata, I., K.Fujiwara and Y.Ogasawara : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 10,1201(1978).
- 14) Nagata, I. and K.Kazuma : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 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 : <u>J. Chem. Thermodyn.</u>, 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 : <u>Fluid Phase Equilibria</u>, 8 ,75(1982).

- 24) Nicolaides, 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 : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 1, 211(1969).
- 31) Tai, T.B., R.S.Ramalho and S.Kaliaguine : <u>Can.J.Chem.Eng.</u>, 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 : <u>Bull.Chem.Soc.Japan</u>, 45 ,2107(1972).
- 34) Touhara, H., M.Ikeda, K.Nakanishi and N.Watanabe : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 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.Saum²³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、アセトニトリルー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ー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.

-56-

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基の頭ー頭付加により環状ダイマー が、また、頭ー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.

$$A_{1} + A_{1} = A_{2}, \quad K_{A}' = x_{A2}(\text{cyclic})/x_{A_{1}}^{2}$$

$$H_{A_{1}} + A_{1} = A_{2}, \quad K_{A}' = x_{A2}(\text{cyclic})/x_{A_{1}}^{2}$$

$$H_{A_{1}} + H_{A_{2}} + H_{A_{2}} + H_{A_{1}} + H_{A_{2}} + H_{A_{1}} + H_{A_{2}} + H_{A_{2}} + H_{A_{2}} + H_{A_{1}} + H_{A_{2}} + H_{A_{$$

$$A_1 + A_i = A_{i+1}, K_A = X_{A_{i+1}} / X_{A_i} X_{A_1}, (i \ge 1)$$
 (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、

$$A_{1} + B_{1} = A_{1}B_{1}, \quad K_{AB} = x_{A_{1}B_{1}}/x_{A_{1}}x_{B_{1}}$$

$$H_{-C-C\equiv N} + B = H_{-C-C\equiv N} \cdots B$$

$$H_{H} + H_{H} + H_{H}$$

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.

$$\frac{\partial \ln K_{A}}{\partial (1/T)} = -h_{A}^{\prime}/R, \qquad \frac{\partial \ln K_{A}}{\partial (1/T)} = -h_{A}^{\prime}/R, \qquad \frac{\partial \ln K_{AB}}{\partial (1/T)} = -h_{AB}^{\prime}/R \qquad (2-4)$$

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.

$$h^{E} = h^{E}_{chem} + h^{E}_{phys}$$
(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.

$$\mathbf{h}_{chem}^{E} = \mathbf{h}_{f} - \mathbf{x}_{A} \mathbf{h}_{f}^{*}$$
(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.

$$h_{f} = \{h_{A}^{\prime}n_{A2}^{\prime}(\text{cyclic}) + h_{A}\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)n_{Ai} + h_{AB}^{\prime}n_{A1B1}^{\prime}\}/(n_{A} + n_{B}) \quad (2-7)$$

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。

$$n_{A} = 2n_{A2}(cyclic) + \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_{i}} + n_{A_{1}B_{1}}$$

$$n_{B} = n_{B_{1}} + n_{A_{1}B_{1}}$$
(2-8)

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.

$$h_{f} = \{h_{A}^{\prime}K_{A}^{\prime}x_{A_{1}}^{2} + \frac{h_{A}^{\prime}K_{A}x_{A_{1}}^{2}}{(1-K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + h_{AB}^{\prime}K_{AB}x_{A_{1}}x_{B_{1}}^{2}\}/S$$
(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・

$$S = 2K_{A}'x_{A_{1}}^{2} + \frac{x_{A_{1}}}{(1 - K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + 2K_{AB}x_{A_{1}}x_{B_{1}} + x_{B_{1}}$$
(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.

$$h_{f}^{*} = \{h_{A}'n_{A2}^{*}(\text{cyclic}) + h_{A}\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}}^{*}\}/n_{A}^{*}$$
$$= \{h_{A}'K_{A}'x_{A_{1}}^{*2} + \frac{h_{A}K_{A}x_{A_{1}}^{*2}}{(1-K_{A}x_{A_{1}}^{*})^{2}}\}/S^{*}$$
(2-11)

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.

$$S^* = 2K_A^* x_{A_1}^{*2} + \frac{x_{A_1}^*}{(1 - K_A x_{A_1}^*)^2}$$
(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.

$$h_{chem}^{E} = \{h_{A}'K_{A}'x_{A_{1}}^{2} + \frac{h_{A}K_{A}x_{A_{1}}^{2}}{(1-K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + h_{AB}K_{AB}x_{A_{1}}x_{B_{1}}\}/S$$

- $x_{A}\{h_{A}'K_{A}'x_{A_{1}}^{*2} + \frac{h_{A}K_{A}x_{A_{1}}^{*2}}{(1-K_{A}x_{A_{1}}^{*})^{2}}\}/S^{*}$ (2-13)

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.

$$x_{A} = n_{A} / (n_{A} + n_{B})$$

= $\{2K_{A}'x_{A_{1}}^{2} + \frac{x_{A_{1}}}{(1 - K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + K_{AB}x_{A_{1}}x_{B_{1}}\}/S$ (2-14)

 $x_B = n_B / (n_A + n_B)$

$$= \{K_{AB} x_{A1} x_{B1} + x_{B1}\}/S$$
(2-15)

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 ばならない.

$$x_{A_{2}}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}} + x_{A_{1}B_{1}} + x_{B_{1}}$$

$$= K_{A}' x_{A_{1}}^{2} + \frac{x_{A_{1}}}{(1 - K_{A} x_{A_{1}})} + K_{AB} x_{A_{1}} x_{B_{1}} + x_{B_{1}} = 1$$
(2-16)

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.(2-1 4)、(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、

$$x_{A_2}^*(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_i}^* = K_A^* x_{A_1}^{*2} + \frac{x_{A_1}^*}{(1-K_A^* x_{A_1}^*)} = 1$$
 (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} (= α_{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。

$$h_{phys}^{E} = Rx_{A}x_{B}\left[\frac{\tau_{BA}^{'}G_{BA}}{x_{A}^{'} + x_{B}^{'}G_{BA}^{'}} + \frac{\tau_{AB}^{'}G_{AB}}{x_{B}^{'} + x_{A}^{'}G_{AB}^{'}} - \alpha_{AB}\left\{\frac{x_{A}\tau_{BA}^{'}G_{BA}\tau_{BA}}{(x_{A}^{'} + x_{B}^{'}G_{BA}^{'})^{2}} + \frac{x_{B}\tau_{AB}^{'}G_{AB}\tau_{AB}}{(x_{B}^{'} + x_{A}^{'}G_{AB}^{'})^{2}}\right\}\right]$$
(2-18)

ここで,

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

$$G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA}\tau_{BA}) , \quad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB}\tau_{AB}) \quad (2-19)$$

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

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.

$$g_{BA} - g_{AA} = C_{BA} + D_{BA}(T - 273.15)$$
 (2-20)
 $g_{AB} - g_{BB} = C_{AB} + D_{AB}(T - 273.15)$

<u>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</u>

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 た理想会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 Apelblatら¹⁾およびOhtaら¹⁸⁾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。

$$B_1 + C_1 = B_1 C_1$$
, $K_{BC} = x_{B_1 C_1} / x_{B_1} x_{C_1}$ (2-21)

$$2B_1 + C_1 = B_2C_1$$
, $K_{B_2C} = x_{B_2C_1}/x_{B_1}^2 x_{C_1}$ (2-22)

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.

$$x_{B} = \frac{(1+K_{BC})x_{B_{1}} + K_{B2}Cx_{B_{1}}^{2}(2-x_{B_{1}})}{1 + K_{BC}x_{B_{1}}(2-x_{B_{1}}) + K_{B2}Cx_{B_{1}}^{2}(3-2x_{B_{1}})}$$

$$x_{B_{1}} + K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + K_{B2}Cx_{B_{1}}^{2}x_{C_{1}} + x_{C_{1}} = 1$$
(2-24)

-61-

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。

$$h^{E} = \frac{x_{B_{1}} x_{C_{1}} (h_{BC} K_{BC} + h_{B_{2}C} K_{B_{2}C} x_{B_{1}})}{x_{B_{1}} + 2K_{BC} x_{B_{1}} x_{C_{1}} + 3K_{B_{2}C} x_{B_{1}}^{2} x_{C_{1}} + x_{C_{1}}}$$
(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Hanna 2 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

-62-

表わされる. $h_{f} = \{h'_{A}n_{A_{2}}(\text{cyclic}) + h_{A_{i=1}} \sum_{i=1}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}} + h_{AB}n_{A_{1}B_{1}} + h_{AC}n_{A_{1}C_{1}} + h_{BC}n_{B_{1}C_{1}} + h_{B_{2}C}n_{B_{2}C_{1}}\}/(n_{A} + n_{B} + n_{C})$ (2-26)

ここで、
$$n_A$$
 , n_B , n_C は分子種のモル数と関連づけられている.
 $n_A = 2n_{A_2}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_i} + n_{A_1B_1} + n_{A_1C_1}$
 $n_B = n_{B_1} + n_{A_1B_1} + n_{B_1C_1} + 2n_{B_2C_1}$
 $n_C = n_{C_1} + n_{A_1C_1} + n_{B_1C_1} + n_{B_2C_1}$
(2-27)

分子種のモノマーのモ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.

$$h_{f} = \{h_{A}^{\prime}K_{A}^{\prime}x_{A_{1}}^{2} + \frac{h_{A}^{\prime}K_{A}x_{A_{1}}^{2}}{(1-K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + h_{AB}^{\prime}K_{AB}x_{A_{1}}x_{B_{1}} + h_{AC}^{\prime}K_{AC}x_{A_{1}}x_{C_{1}} + h_{BC}^{\prime}K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + h_{B_{2}C}K_{B_{2}C}x_{B_{1}}^{2}x_{C_{1}}\}/S$$

$$(2-28)$$

式中のSは化学量論的和であり,次式で与えられる.

$$S = 2K_{A}'x_{A_{1}}^{2} + \frac{x_{A_{1}}}{(1-K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + 2K_{AB}x_{A_{1}}x_{B_{1}} + 2K_{AC}x_{A_{1}}x_{C_{1}}$$
$$+ 2K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + 3K_{B_{2}C}x_{B_{1}}^{2}x_{C_{1}} + x_{B_{1}} + x_{C_{1}}$$
(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.

$$h_{chem}^{E} = \{h_{A}^{\prime}K_{A}^{\prime}x_{A_{1}}^{2} + \frac{h_{A}^{K}A_{A}x_{A_{1}}^{2}}{(1-K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + h_{AB}^{K}K_{AB}x_{A_{1}}x_{B_{1}} + h_{AC}^{K}K_{AC}x_{A_{1}}x_{C_{1}} + h_{BC}^{K}K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + h_{B_{2}C}K_{B_{2}C}x_{B_{1}}^{2}x_{C_{1}}\}/S$$

$$- x_{A}^{\{h_{A}^{\prime}K_{A}^{\prime}x_{A_{1}}^{*2}\}} + \frac{h_{A}^{K}K_{A}x_{A_{1}}^{*2}}{(1-K_{A}x_{A_{1}}^{*})^{2}}\}/S^{*} \qquad (2-30)$$

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.

$$x_{A} = n_{A} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

= $\{2K_{A}^{\prime}x_{A_{1}}^{2} + \frac{x_{A_{1}}}{(1 - K_{A}x_{A_{1}})^{2}} + K_{AB}^{\prime}x_{A_{1}}x_{B_{1}} + K_{AC}^{\prime}x_{A_{1}}x_{C_{1}}\}/S$ (2-31)

$$x_{B} = n_{B} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

= {K_{AB}x_{A1}x_{B1} + K_{BC}x_{B1}x_{C1} + 2K_{B2C}x_{B1}²x_{C1} + x_{B1}}/S (2-32)

$$x_{C} = n_{C} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

= {K_{AC} x_{A1} x_{C1} + K_{BC} x_{B1} x_{C1} + K_{B2C} x_{B1}² x_{C1} + x_{C1}}/S (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にならなけばならない.

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.(2-3 1)~(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。

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

(2-35)

-64-

ここで,

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

$$G_{JI} = \exp(-\alpha_{JI}\tau_{JI})$$
(2-36)

である. α_{JI} (= α_{IJ}) は0.3 に固定される. エネルギーパラメータ($g_{JI}^{-g}_{II}$), ($g_{TJ}^{-g}_{JJ}$) 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.

$$g_{JI} - g_{II} = C_{JI} + D_{JI}(T - 273.15)$$
 (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℃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 $h_A'=-8.9kJ\cdot mol^{-1}$, $h_A=-6.7kJ\cdot mol^{-1}$ 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間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 とアセトニトリルー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。クロロホルムーベンゼン間 の錯体形成エンタルピーは、クロロホルムー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ー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。

$$h_{AB}^{\infty} = \lim_{X_{A} \to 0} \left(\frac{h^{E}}{X_{A}X_{B}} \right) = \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i-1} A_{i}$$
(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

| System (A-B) | Temp. | K _{AB} | ^{-h}AB |
|------------------------------|-------|-----------------|-------------------------|
| | [°C] | [] | [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 |

| Table 2-1 | Equilibrium constants and enthalpies of complex |
|-----------|---|
| | formation between unlike molecules. |
を形成すると仮定し,核磁気共鳴(NMR)データを使って26℃で算出しているので, ここではその値を使った。ただし,アセトニトリルークロロホルム系においては van't Hoffの式を使って,40℃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ーアセトン系,クロロホルムー酢酸 エチル系,クロロホルムー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、クロロホルムーアセトン系に対して、 Kearn ら⁴⁾により、クロロホルムー酢酸エチル系、クロロホルムー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、クロロホルムー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。

本研究で用いたペンゼンー四塩化炭素系溶液の平衡定数および形成エンタルピ -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。

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

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

| Table 2-2 | Binary parameters as reduction. | nd absolute | arithmetic me | an deviations | as | obtained | from | excess | enthalpy | data |
|-----------|---------------------------------|-------------|---------------|---------------|----|----------|------|--------|----------|------|
| 0 | | | | | | | | | | |

| System(A-B) 7 | | No.of | No.of Parameters | | | rs | | | Ref. |
|------------------------------------|------|--------|-------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------|
| | | points | s C _{BA} | C _{AB} | D _{BA} | D _{AB} | α _{AB} | arith. mean deviation | |
| | | | [J•n | 101 ⁻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 | Õ | 0.3 | 6.9 | 18 |
| Chloroform-methyl acetate | 35 | 17 | 0 | 0 | 0 | õ | 0.3 | 14.4 | 18 |
| Chloroform-benzene | 25 | 22 | 377.52 | 1984.21 | -0.3981 | 12.1007 | 0.3 | 16 | 16 |
| Dichloromethane-tetrachloromethane | e 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.

-68-

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 J·mol⁻¹~24.8 J·mol⁻¹の範囲(平均 19.0 J·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 妥当性とともに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の溶液に、 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











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. [°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 |

-74-

2-5 使用記号と参考文献

Nomenclature

| A,B,C | = | acetonitrile and non-associating components | [-] |
|----------------------------------|---|--|--------------------------------------|
| A _i | Ξ | 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. | во1 ⁻¹ •К ⁻¹] |
| F | Ξ | objective function | $[J^2 \cdot mol^{-2}]$ |
| G_{IJ} | = | NRTL coefficient defined by exp $(-\alpha_{IJ}\tau_{IJ})$ | [] |
| g _{IJ} | Ξ | binary energy parameter | $[J \cdot mol^{-1}]$ |
| h | Ξ | molar enthalpy | [J·mol ⁻¹] |
| h, | Ξ | enthalpy of formation for head-to-head dimerization of acetonitrile | on [J·mol ⁻¹] |
| h _A | = | enthalpy of formation for head-to-tail chain asso of acetonitrile | ciation [J·mol ⁻¹] |
| h _{AB} ,h _{AC} | = | enthalpy of formation of chemical complexes ${\rm A_1B_1}$ and ${\rm A_1C_1}$ | [J·mol ⁻¹] |
| h _{BC} | = | enthalpy of formation of chemical complex B_1C_1 | $[J \cdot mol^{-1}]$ |
| h _{B2} C | = | enthalpy of formation of chemical complex B_2C_1 | [J·mol ⁻¹] |
| ĸ, | = | equilibrium constant for head-to-head dimerizatio of acetonitrile | n [—] |
| ĸ _A | = | equilibrium constant for head-to-tail chain assoc of acetonitrile | iation [] |
| K _{AB} ,K _{AC} | = | equilibrium constant for formation of chemical co ${\rm A_1B_1}$ and ${\rm A_1C_1}$ | mplexes [] |
| K _{BC} | Ξ | equilibrium constant for formation of chemical co ${}^{\rm B}{}_{\rm 1}{}^{\rm C}{}_{\rm 1}$ | mplex [] |
| K _{B2C} | Ξ | equilibrium constant for formation of chemical co ${}^{\rm B}{}_2{}^{\rm C}{}_1$ | mplex [] |
| n | = | number of moles | [mol] |
| m | Ξ | number of experimental data points | [] |
| R | = | gas constant [J | $mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| S | Ξ | stoichiometric sum | [] |

-75-

| т | = absolute temperature | [K] |
|-----------------------------------|---|------------------------|
| x | = liquid-phase mole fraction of component | [] |
| Gree | k letters | |
| α | = NRTL nonrandomness parameter | [—] |
| $	au_{IJ}$ | = NRTL coefficient defined by $(g_{IJ}^{-}g_{JJ}^{-})/RT$ | [—] |
| $\partial^{\mathbf{E}}$ | = absolute arithmetic mean deviation | [J·mol ⁻¹] |
| Subs | cripts | |
| A ₁ ,A _i | = acetonitrile monomer and i-mer | |
| AB,A ₁ B ₁ | = 1:1 complex between acetonitrile and component B | |
| A,B,C | = acetonitrile and non-associating components, resp | ectively |
| AC,A ₁ C ₁ | = 1:1 complex between acetonitrile 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 | $C_1 = 2:1$ complex between components B and C | |
| c ₁ | = monomer of component C | |
| calcd | = calculated | |
| chem | = chemical | |
| exptl | = experimental | |
| f | = formation | |
| I,J,K | = components | |
| phys | = physical | |
| Super | rscripts | |
| E | = excess | |
| * | = pure acetonitrile | |
| 2 | = head-to-head dimer | |
| œ | = infinite dilution of component A | |

Literature cited

- 1) Apelblat, A., A.Tamir and M.Wagner : <u>Fluid Phase Equilibria</u>, 4, 229(1980).
- 2) Berkeley, P.J.Jr. and M.W.Hanna : J.Phys.Chem., 67,846(1963).
- 3) Brown, I. and W.Fock : <u>Aust.J.Chem.</u>, 9, 180(1956).
- 4) Kearns, E.R. : <u>J.Phys.Chem.</u>, 65, 314(1961).
- 5) Lien, T.R. and R.W.Missen : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 19,84(1974).
- 6) Lin, W.-C. and S.-J.Tsay : <u>J.Phys.Chem.</u>, 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 : <u>J.Chem.</u> <u>Thermodyn.</u>, 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 : <u>Fluid Phase Equilibria</u>, 8, 75(1982).
- 16) Nagata, I., K. Tamura and S. Tokuriki : Thermochim. Acta, 47, 315(1981).
- 17) Nelder, J.A. and R.Mead : <u>Comput.J.</u>, 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 : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 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. : <u>J.Polymer Sci.</u>, 42, 57(1960).
- 24) Schneider, W.G. : <u>J.Phys.Chem.</u>, 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、エタノールーシクロヘキサン 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ってくると 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,エタノールーシクロヘキサン系溶液の研究の中で,エタノールの 希釈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 光学的特性,誘電特性を説明するため,エタノールの自己会合についてダイマー, トリマー,ポリマー(i>3)の鎖状ポリマーとペンタマー以上の環状ポリマーの分 子種が存在するとした鎖状会合モデルを仮定した.さらに,StokesとFrench⁴²は エタノールーP-キシレン系溶液の解析でエタノールとP-キシレン間に異種分子間 錯体の形成を仮定した.本研究でも,Stokesら^{40,42)}に従って,アルコールに対 して次のような会合様式を仮定する.

(1) 鎖状ポリマーは,逐次反応によって存在する.ダイマー,トリマー,ポリマーを形成する時の平衡定数K₂,K₃,Kは,分子種のモル分率を用いて定義される.

(2) ペンタマー以上の環状ポリマーも同時に存在する.環状ポリマーはペンタマー以上の鎖状ポリマーと平衡にあり,平衡定数は会合度 iに関係しない定数θを用いて表わされる.

 $A_{i}(\text{linear}) = A_{i}(\text{cyclic})$, $K_{cy} = \theta/i = x_{A_{i}}(\text{cyclic})/x_{A_{i}}(\text{linear})$, (i>4)

(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.

$$A_i(linear) + B_1 = A_i B_1$$
, $K_{A_iB} = X_{A_iB_1} / X_{A_i} X_{B_1}$, $(i \ge 1)$

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.

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

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

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。

$$h^{E} = h^{E}_{chem} + h^{E}_{phys}$$
(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.

$$h_{chem}^{E} = h_{f} - x_{A}h_{f}^{*}$$
(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.

$$h_{f} = [h_{2}(n_{A_{2}} + n_{A_{2}B_{1}}) + h_{A}\{\sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}}(linear) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_{i}}(cyclic) + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}B_{1}}\} + h_{A_{i}B}\sum_{i=1}^{\infty} n_{A_{i}B_{1}}\}/(n_{A} + n_{B})$$
(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_{Ai}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,

$$n_{A} = \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_{i}}(linear) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_{i}}(cyclic) + \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_{i}B_{1}}$$
(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,

$$h_{f} = [(1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}}) \{h_{2}K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3-2Kx_{A_{1}})}{(1-Kx_{A_{1}})^{2}}\} + \frac{h_{A}K_{2}K_{3}K^{2}\theta x_{A_{1}}^{5}}{(1-Kx_{A_{1}})} + \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-Kx_{A_{1}})}\} + h_{A_{1}B}K_{A_{1}B}x_{B_{1}}\}/S$$

$$(3-9)$$

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.

$$S = (1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}}) \{x_{A_{1}} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3 - 2Kx_{A_{1}})}{(1 - Kx_{A_{1}})^{2}} \}$$
$$+ \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta x_{A_{1}}^{5}}{(1 - Kx_{A_{1}})} + K_{A_{1}B}x_{B_{1}}\{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1 - Kx_{A_{1}})} \} + x_{B_{1}}$$
(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.

$$h_{f}^{*} = \{h_{2}K_{2}x_{A_{1}}^{*2} + \frac{h_{A}K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{*3}(3-2Kx_{A_{1}}^{*})}{(1-Kx_{A_{1}}^{*})^{2}} + \frac{h_{A}K_{2}K_{3}K^{2}\theta_{X}x_{A_{1}}^{*5}}{(1-Kx_{A_{1}}^{*})}\}/S^{*}$$
(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.

$$S^{*} = x_{A_{1}}^{*} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{*2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{*3}(3-2Kx_{A_{1}}^{*})}{(1-Kx_{A_{1}}^{*})^{2}} + \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta_{X}x_{A_{1}}^{*5}}{(1-Kx_{A_{1}}^{*})}$$
(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.

$$x_{A} = n_{A} / (n_{A} + n_{B})$$

$$= [(1 + K_{A_{1}B} x_{B_{1}}) (x_{A_{1}} + 2K_{2} x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2} K_{3} x_{A_{1}}^{3} (3 - 2K x_{A_{1}})}{(1 - K x_{A_{1}})^{2}})$$

$$+ \frac{K_{2} K_{3} K^{2} \Theta x_{A_{1}}^{5}}{(1 - K x_{A_{1}})}]/S \qquad (3-13)$$

$$x_{B} = n_{B} / (n_{A} + n_{B})$$

$$= [x_{B_{1}} + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} \{ x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1 - Kx_{A_{1}})} \}]/S$$
(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、

$$\tilde{\Sigma}_{i=1}^{\infty} x_{A_i}(\text{linear}) + \tilde{\Sigma}_{i=5}^{\infty} x_{A_i}(\text{cyclic}) + \tilde{\Sigma}_{i=1}^{\infty} x_{A_iB_1} + x_{B_1}$$

= $(1 + K_{A_iB} x_{B_1}) \{x_{A_1} + K_2 x_{A_1}^2 + \frac{K_2 K_3 x_{A_1}^3}{(1 - K x_{A_1})}\}$
 $- \frac{K_2 K_3 \theta}{K^3} \{\ln(1 - K x_{A_1}) + K x_{A_1} + (K x_{A_1})^2/2 + (K x_{A_1})^3/3 + (K x_{A_1})^4/4\}$
 $+ x_{B_1} = 1$
(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、

$$\sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}}^{*}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_{i}}^{*}(\text{cyclic}) = x_{A_{1}}^{*} + K_{2} x_{A_{1}}^{*2} + \frac{K_{2} K_{3} x_{A_{1}}^{*}}{(1 - K x_{A_{1}}^{*})}$$
$$- \frac{K_{2} K_{3} \theta}{K^{3}} \{\ln(1 - K x_{A_{1}}^{*}) + K x_{A_{1}}^{*} + (K x_{A_{1}}^{*})^{2}/2 + (K x_{A_{1}}^{*})^{3}/3 + (K x_{A_{1}}^{*})^{4}/4\} = 1$$
(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。

$$h_{phys}^{E} = Rx_{A}x_{B}\left(\frac{\tau_{BA}^{\prime}G_{BA}}{x_{A} + x_{B}G_{BA}} + \frac{\tau_{AB}^{\prime}G_{AB}}{x_{B} + x_{A}G_{AB}}\right)$$

$$- \alpha_{AB} \left\{ \frac{x_{A} \tau_{BA}^{A} G_{BA} \tau_{BA}}{(x_{A} + x_{B} G_{BA})^{2}} + \frac{x_{B} \tau_{AB}^{A} G_{AB} \tau_{AB}}{(x_{B} + x_{A} G_{AB})^{2}} \right\}$$
(3-17)

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

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

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

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} (= α_{AB})の値は第2章で用いた値と同じく、 0.3とした、

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

クロロホルム-アセトン系,ペンゼン-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) ーアセトン(C)間の異種分子間会合は,第2章で示した2種の錯体 B1C1,B2C1 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 液の持つエンタルビーの差で定義され, 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.

$$h_{f} = [h_{2}(n_{A_{2}} + n_{A_{2}B_{1}} + n_{A_{2}C_{1}}) + h_{A} \{\sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}}(linear) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_{i}}(cyclic) + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}B_{1}} + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}C_{1}}\} + h_{A_{i}B} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_{i}B_{1}} + h_{A_{i}C} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_{i}C_{1}} + h_{BC}n_{B_{1}C_{1}} + h_{B_{2}C}n_{B_{2}C_{1}}]/(n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

$$(3-20)$$

ここで、 h₂ 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ボ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.

$$n_{A} = \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_{i}}(linear) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_{i}}(cyclic) + \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_{i}B_{1}} + \sum_{i=1}^{\infty} in_{A_{i}C_{1}}$$

$$n_{B} = n_{B_{1}} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_{i}B_{1}} + n_{B_{1}C_{1}} + 2n_{B_{2}C_{1}}$$
(3-21)

 $n_{C} = n_{C_{1}} + n_{B_{1}C_{1}} + n_{B_{2}C_{1}}$

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.

$$h_{f} = [(1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + K_{A_{1}C}x_{C_{1}}) \{h_{2}K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{h_{A}K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3-2Kx_{A_{1}})}{(1-Kx_{A_{1}})^{2}}\} + \frac{h_{A}K_{2}K_{3}K^{2}e_{x}A_{1}}{(1-Kx_{A_{1}})} + \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-Kx_{A_{1}})}\} (h_{A_{1}B}K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + h_{A_{1}C}K_{A_{1}C}x_{C_{1}}) + h_{BC}K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + h_{B_{2}C}K_{B_{2}C}x_{B_{1}}^{2}x_{C_{1}}\}/S$$

$$(3-22)$$

ここで,式中のSは化学量論的和で次式で示される.

$$S = (1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + K_{A_{1}C}x_{C_{1}}) \{x_{A_{1}} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3-2Kx_{A_{1}})}{(1-Kx_{A_{1}})^{2}}\}$$

$$+ \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta x_{A_{1}}^{5}}{(1-Kx_{A_{1}})}$$

$$+ (K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + K_{A_{1}C}x_{C_{1}}) \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-Kx_{A_{1}})}\}$$

$$+ 3K_{B_{2}C}x_{B_{1}}^{2}x_{C_{1}} + 2K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + x_{B_{1}} + x_{C_{1}}$$
(3-23)

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.

$$x_{A} = n_{A} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

$$= [(1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + K_{A_{1}C}x_{C_{1}}) \{x_{A_{1}} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3-2Kx_{A_{1}})}{(1-Kx_{A_{1}})^{2}} \}$$

$$+ \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta x_{A_{1}}^{5}}{(1-Kx_{A_{1}})} \}]/S$$

$$(3-24)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{B} &= \mathbf{n}_{B} / (\mathbf{n}_{A} + \mathbf{n}_{B} + \mathbf{n}_{C}) \\ &= [\mathbf{x}_{B_{1}} + \mathbf{K}_{BC} \mathbf{x}_{B_{1}} \mathbf{x}_{C_{1}} + 2\mathbf{K}_{B_{2}C} \mathbf{x}_{B_{1}}^{2} \mathbf{x}_{C_{1}} \\ &+ \mathbf{K}_{A_{1}B} \mathbf{x}_{B_{1}} \{\mathbf{x}_{A_{1}} + \mathbf{K}_{2} \mathbf{x}_{A_{1}}^{2} + \frac{\mathbf{K}_{2} \mathbf{K}_{3} \mathbf{x}_{A_{1}}^{3}}{(1 - \mathbf{K} \mathbf{x}_{A_{1}})} \}]/S \end{aligned} (3-25)$$

$$x_{C} = n_{C} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

= $[x_{C_{1}} + K_{BC} x_{B_{1}} x_{C_{1}} + K_{B_{2}C} x_{B_{1}}^{2} x_{C_{1}}$
+ $K_{A_{1}C} x_{C_{1}} \{x_{A_{1}} + K_{2} x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2} K_{3} x_{A_{1}}^{3}}{(1 - K x_{A_{1}})}\}]/S$ (3-26)

そして,溶液中に含まれるすべての分子種のモル分率の総和は1であることから,

$$\begin{split} & \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_{i}}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}B_{1}} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}C_{1}} \\ & + x_{B_{1}C_{1}} + x_{B_{2}C_{1}} + x_{B_{1}} + x_{C_{1}} \\ & = (1 + K_{A_{i}B}x_{B_{1}} + K_{A_{i}C}x_{C_{1}}) \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1 - Kx_{A_{1}})} \} \\ & - \frac{K_{2}K_{3}\theta}{K^{3}} \{\ln(1 - Kx_{A_{1}}) + Kx_{A_{1}} + (Kx_{A_{1}})^{2}/2 + (Kx_{A_{1}})^{3}/3 + (Kx_{A_{1}})^{4}/4 \} \\ & + K_{B_{2}C}x_{B_{1}}^{2} + K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + x_{B_{1}} + x_{C_{1}} = 1 \end{split}$$
(3-27)

である.純アルコール状態でのモノマーのモル分率は,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、

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

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

 ${}^{\rm G}_{\rm JI} \, = \, \exp(-\alpha_{\rm JI} \, \tau_{\rm JI})$

ここで,

式中の α_{JI} (= α_{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、パラメータ C_{JI} , D_{JI} を用いて温度の一次 関数で表わされる.

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

3-3 計算結果と考察

<u>平衡定数と形成エンタルピー</u>

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 kJ·mol⁻¹, h_x =-23.5 kJ·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ー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 度に依存せずに、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、アルコールー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。エタノールーシクロヘキサン系溶液 の場合, SassaとKatayama³⁶⁾により、また1-プロパノールー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 -ルの自由水酸基の割合に対する表現式をAppendix II に示す)、その平衡完数 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℃で実

-87-

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

| Alcohol | К ₂ . | K3 | 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. | K _{AB} | -h _{AB} |
|-----------------------------|-------|-----------------|-------------------------|
| · | [°C] | [] | [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ーシクロヘキサン系の無限希釈の混合熱とエタノールー極性 成分系の無限希釈の混合熱との値の差から算出した。エタノールー極性成分系の 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 ールー極性成分系の無限希釈の値を計算した。

$$h_{AB}^{\infty} = \lim_{x_{A} \to 0} \left(\frac{h^{E}}{x_{A} x_{B}} \right) = \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i-1} A_{i}$$
(3-31)

ただし,アルコールー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ー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 タノールーシクロヘキサン系およびエタノールー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 ノールー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 ノールー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、 Stokes 6⁴²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.

クロロホルムーアセトン系,ベンゼンー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. \blacksquare , 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.





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 45⁰C 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^OC curve is displaced downwards by 1 kJ and those for the 35 and 45^OC curves are upwards by 1 and 2 kJ, respectively, to avoid overlap.





Activity coefficients for ethanol(1)-cyclohexane(2). Calculated(______). Experimental data at 6.7 and 45^oC 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℃ 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℃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、アルコールー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、アルコールー四塩化 炭素系の場合は、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 ー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ークロロホルム系,アルコールー 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 J·mol⁻¹~28.3 J·mol⁻¹(平均 19.5 J·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,メタノールークロロホルム-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

| System(A-B) Temp [°C] | | | No.of Par data | | rameters | | | Absolute arith. | Ref. |
|-----------------------------|----|------|---------------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------|------------------------|-----------|
| | | poir | nts C _{BA} | C _{AB} | D _{BA} | D _{AB} | α _{AB} | mean deviation | |
| | | | [J·m | ol-1] | [J•mol | -1. _K -1] | [-] | [J·mol ⁻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 |
| M . N | 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 |

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

-96-

Continued

-97-

| System(A-B) | Temp. [^O C] | No.c data | No.of Parameters | | | | | Absolute arith. | Ref. | |
|----------------------------|----------------------------|--------------|--------------------|---------------------|-----------------|----------------------|----------------|--------------------|------|-------|
| | | poin | ts C _{BA} | C _{AB} | D _{BA} | D _{AB} | <u>а</u> АВ | mean deviation | | |
| | | · | [J•n | nol ⁻¹] | [J•mol | -1. _K -1] | [—] | [J·mol~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-Proranol-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 | Ō | 0.3 | 6.4 | 12 | |
| Ethyl acetate-cyclohexane | 25 | 15 | 3064.03 | 4049.85 | -11.4516 | 5.5445 | 0.3 | 5.7 | Thie | work |
| Toluene-cyclohexane | 25 | 12 | 1127.62 | -1034.15 | -13.0536 | 1.7853 | 0.3 | 3.3 | 6 | TOLIC |
| p-Xylene-cyclohexane | 25 | 19 | 1609.44 | -956.63 | -11.8524 | 2.6662 | 0.3 | 2.6 | 20 | |





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



Fig. 3-7

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

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

*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) $[J \cdot mol^{-1}]$ |
| D _{IJ} | = | constants of Eqs.(3-19),(3-30) $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
| G _{JI} | Ξ | 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 _{Ai} B,h _{Ai} | c= | enthalpy of formation of chemical complexes A_i^B and A_i^C [J·mol ⁻¹] |
| h _{BC} , h _{B2C} | = | enthalpy of formation of chemical complexes B_1C_1 [J·mol ⁻¹] and B_2C_1 |
| ^K 2 | = | equilibrium constant for dimer formation [] |
| к _з | = | equilibrium constant for open-chain trimer formation [] |
| K | Ξ | 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 _{Ai} B,K _{Ai} | c= | equilibrium constant for formation of chemical complexes A_i^B and A_i^C [] |
| ^K BC, ^K B ₂ C | = | equilibrium constant for formation of chemical complexes B_1C_1 and B_2C_1 [] |
| n | = | number of moles [mol] |
| R | = | gas constant $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
| S | = | stoichiometric sum [] |

| т | = absolute temperature | [K] |
|--|--|-------------|
| ×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} | [—] |
| $	au_{ m JI}$ | = coefficient as defined by $(g_{JI}-g_{II})/RT$ | [] |
| Subsc | ripts | |
| A ₁ ,A _i | = alcohol monomer and i-mer | |
| A _i B,A _i B ₁ | = chemical complex between alcohol i-mer and component | В |
| A,B,C | = alcohol and non-associating components, respectively | |
| A _i C,A _i C ₁ | = chemical complex between alcohol i-mer and component | С |
| в 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 | |
| Supers | scripts | |
| E | = excess | |
| * | = pure alcohol | |
| co | = infinite dilution of alcohol | |

Literature cited

- 1) Apelblat, A., A.Tamir and M.Wagner : <u>Fluid Phase Equilibria</u>, 4, 229 (1980).
- 2) Arm, H. and D.Bankay : <u>Helv.Chim.Acta</u>, 51, 1243(1968).
- 3) Arm, H., D.Bankay, R.Schaller and M.Warti : <u>Helv.Chim.Acta</u>, 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. : <u>J.Phys.Chem.</u>, 65, 314(1961).
- 8) Lien, T.R. : Ph.D. Thesis, University of Tronto, Tronto, Ontario, 1972.
- 9) McGlashan, M.L. and R.P.Rastogi : Trans. Faraday Soc., 54, 469(1958).
- 10) McGlashan, M.L., D.Stubley and H.Watts : <u>J.Chem.Soc.</u>(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 : <u>J.Chem.</u> Eng.Data, 20, 403(1975).
- 13) Mrazek, R.V. and H.C.Van Ness : <u>AIChE J.</u>, 7, 190(1961).
- 14) Mueller, C.R. and E.R. Kearns : <u>J.Phys.Chem.</u>, 62, 1441(1958).
- 15) Nagata, I., K.Fujiwara and Y.Ogasawara : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 10, 1201 (1978).
- 16) Nagata, I., Y.Kawamura, H.Asano and K.Fujiwara : <u>Fluid Phase</u> <u>Equilibria</u>, 1,211(1977-78).
- 17) Nagata, I., Y.Kawamura, H.Asano, K.Fujiwara and Y.Ogasawara : <u>Z.Phys.Chem.(Leipzig)</u>, 259, 1109(1978).
- 18) Nagata, I., Y.Kawamura, Y.Ogasawara and S.Tokuriki : <u>J.Chem.</u> <u>Thermodyn.</u>, **12**, 223(1980).
- 19) Nagata, I. and K.Kazuma : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 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 : <u>J.Chem.Eng.Japan</u>, 5, 227(1972).

- 23) Nagata, I. and K. Tamura : Fluid Phase Equilibria, 15, 67 (1983).
- 24) Nagata, I. and K. Tamura : <u>J. Chem. Thermodyn.</u>, 16, 975(1984).
- 25) Nagata, I. and K.Tamura : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 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 : <u>Fluid Phase Equilibria</u>, 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 : <u>AIChE J.</u>, 14, 135(1968).
- 36) Sassa, Y. and T.Katayama : <u>J.Chem.Eng.Japan</u>, 6, 31(1973).
- 37) Savini, C.G., D.R.Winterhalter and H.C.Van Ness : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 10,171(1965).
- 38) Schnaible, H.W. : Ph.D. Dissertation, Purdue Univ., Lafayette, IN, 1955.
- 39) Stokes, R.H. and M.Adamson : <u>J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1</u>,73,1232 (1977).
- 40) Stokes, R.H. : <u>J.Chem.Soc.Faraday Trans. I</u>, 73, 1140(1977).
- 41) Stokes, R.H. and C.Burfitt : J.Chem.Thermodyn., 5,623(1973).
- 42) Stokes, R.H. and H.T.French : <u>J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1</u>, 76, 537 (1980).

Appendix I

過剰Gibss 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。

$$g^{E} = g^{E}_{chem} + g^{E}_{phys}$$
 (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、

$$g_{chem}^{E} = x_{A} ln(\frac{x_{A_{1}}}{x_{A_{1}}^{*}x_{A}}) + x_{B} ln(\frac{x_{B_{1}}}{x_{B}})$$
 (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.

$$\mathbf{g}_{\text{phys}}^{\text{E}} = \mathbf{x}_{\text{A}} \mathbf{x}_{\text{B}} \left[\frac{\tau_{\text{BA}}^{\text{G}} \mathbf{B} \mathbf{A}}{\mathbf{x}_{\text{A}} + \mathbf{x}_{\text{B}}^{\text{G}} \mathbf{B} \mathbf{A}} + \frac{\tau_{\text{AB}}^{\text{G}} \mathbf{A} \mathbf{B}}{\mathbf{x}_{\text{B}} + \mathbf{x}_{\text{A}}^{\text{G}} \mathbf{A} \mathbf{B}} \right]$$
(3-A3)

ここで,

$$\tau_{BA} = (g_{BA} - g_{AA})/RT , \qquad \tau_{AB} = (g_{AB} - g_{BB})/RT \qquad (3-A4)$$
$$G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA}\tau_{BA}) , \qquad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB}\tau_{AB})$$

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、アルコールー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

-109-

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,

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^{\tilde{\Sigma}} x_{A_{i}}(\text{linear})}{\sum_{i=1}^{\tilde{\Sigma}} \sum_{A_{i}}^{i}(\text{lnear}) + \sum_{i=5}^{\tilde{\Sigma}} \sum_{A_{i}}^{i}(\text{cyclic})}$$

$$= \frac{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}/(1-Kx_{A_{1}})}{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}((3-2Kx_{A_{1}})/(1-Kx_{A_{1}})^{2} + \theta(Kx_{A_{1}})^{2}/(1-Kx_{A_{1}})]}$$
(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 かー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.

$$A_1 + A_1 = A_2$$
, $K_2 = x_{A2}/x_{A1}^2$
 $OH + OH = OH \cdots OH$
 $R R R R R$
 $A_1 + A_2 = A_3$, $K_3 = x_{A3}/x_{A2}x_{A1}$

$$A_{i}(linear) = A_{i}(cyclic)$$
, $K_{cy} = \theta/i = x_{A_{i}}(cyclic)/x_{A_{i}}(linear)$, (i>4)

$$\begin{array}{rcl} \begin{array}{c} \begin{array}{c} OH \cdots OH & = & \begin{array}{c} P \\ OH & OH \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} OH \\ \end{array} & \begin{array}{c} OH \end{array} & \begin{array}{c} OH \\ \end{array} & \begin{array}{c} OH \end{array} & \begin{array}{c} OH \\ \end{array} & \begin{array}{c} OH \end{array} & OH \end{array} & \begin{array}{c} OH \end{array} & \begin{array}{c} OH \end{array} & \begin{array}{c} OH \end{array} & \begin{array}{c} OH \end{array} & OH \end{array} & \begin{array}{c}$$

さらに、アルコールとアセトニトリル間には、アルコールの鎖状ボリマーの末端 の水酸基とアセトニトリルの鎖状ポリマーとにより新しい錯体ができることが推 測できる、アルコールとアセトニトリル間の異種分子間錯体の形成には、いくつ もの会合様式が考えられるが、比較的に簡便なモデルを選ぶ必要性から、アルコ ールとアセトニトリル間には次のような新しい2つの錯体を形成すると仮定した. この異種分子間会合の選択については、これ以後で示されるモデル計算の計算結 果から示される.

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

$$\begin{array}{ccccc} OH & & H & & H \\ OH & OH & + & NEC - C - H & = & OH & \cdots & OH & \cdots & NEC - C - H \\ \dot{R} & \dot{R} & \dot{H} & \dot{R} & \dot{R} & \dot{H} \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & & \dot{H} & \\ \hline & & & \dot{H} & \\ \hline & & & & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & & \dot{H} & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & \dot{H} & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & \dot{H} & \dot{H} & \dot{H} & \dot{H} & \dot{H} & \\ \hline & & \dot{H} & \dot$$

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.

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

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

$$\frac{\partial \ln K_{A_{i}B}}{\partial (1/T)} = -h_{A_{i}B}/R , \qquad \frac{\partial \ln K_{A_{i}B_{j}}}{\partial (1/T)} = -h_{A_{i}B_{j}}/R \qquad (4-4)$$

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、

$$h^{E} = h^{E}_{chem} + h^{E}_{phys}$$
(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.

$$h_{chem}^{E} = h_{f} - x_{A}h_{fA}^{*} - x_{B}h_{fB}^{*}$$
 (4-6)

混合後の溶液のもつエンタルピーは,

$$h_{f} = [h_{2}(n_{A_{2}} + n_{A_{2}B_{1}} + \sum_{j=1}^{\infty} n_{A_{2}B_{j}}) + h_{A} \{ \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}}(linear) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_{i}}(cyclic) + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}B_{1}} + \sum_{i=3}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} n_{A_{i}B_{j}} \}$$

$$+ h_{A_{1}B_{1}} \frac{\tilde{\Sigma}}{i=1} n_{A_{1}B_{1}} + h_{A_{1}B_{j}} \frac{\tilde{\Sigma}}{i=1} \frac{\tilde{\Sigma}}{j=2} n_{A_{1}B_{j}} + h_{B}^{i} h_{B_{2}}^{i}(\operatorname{cyclic})$$

$$+ h_{B} \{ \int_{j=1}^{\infty} (j-1)n_{B_{j}} + \frac{\tilde{\Sigma}}{i=1} \int_{j=2}^{\infty} (j-1)n_{A_{1}B_{j}} \}] / (n_{A} + n_{B})$$

$$(4-7)$$

$$\mathbb{C} \subset \mathcal{T}, \quad n_{A}, n_{B} \quad \mathrm{kik} \oplus A, \quad B & \mathcal{O} \in \mathcal{V} \otimes \mathcal{T},$$

$$n_{A} = \int_{i=1}^{\infty} \ln_{A_{1}}(1)(\operatorname{inear}) + \int_{i=5}^{\infty} \ln_{A_{1}}(\operatorname{cyclic}) + \int_{i=1}^{\infty} \ln_{A_{1}B_{1}} + \int_{i=1,j=2}^{\infty} \int_{i=1,j=2}^{\infty} \ln_{A_{1}B_{j}} (1-2) + \int_{i=1,j=2}^{\infty} \ln_{A$$

$$S = \{1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)}\}\{x_{A_{1}} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3-2z)}{(1-z)^{2}}\} + \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\Theta_{x}A_{1}}{(1-z)} + \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\Theta_{x}A_{1}}{(1-z)}\{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}\} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)}\} + 2K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)^{2}}\{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)}\} + 2K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)^{2}}\} + \frac{(4-10)}{(4-10)}$$

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、

$$h_{f_{A}}^{*} = \{h_{2}K_{2}x_{A_{1}}^{*2} + \frac{h_{A}K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{*3}(3-2z^{*})}{(1-z^{*})^{2}} + \frac{h_{A}K_{2}K_{3}K^{2}\theta_{X}x_{A_{1}}^{*5}}{(1-z^{*})^{2}}\}/S_{A}^{*}$$
(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,

$$h_{f_B}^* = \{h_B^* K_B^* x_{B_1}^{*2} + \frac{h_B^* K_B^* x_{B_1}^{*2}}{(1-w^*)^2}\} / S_B^*$$
(4-12)

である $z^{*}=Kx_{A_{1}}^{*}, w^{*}=K_{B}x_{B_{1}}^{*}$ 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、

$$S_{A}^{*} = x_{A_{1}}^{*} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{*2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{*3}}{(1-z^{*})^{2}} + \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta_{X}x_{A_{1}}^{*5}}{(1-z^{*})}$$
(4-13)

$$s_{B}^{*} = 2K_{B}^{*}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}^{*}}{(1-w^{*})^{2}}$$
 (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.

$$x_{A} = n_{A} / (n_{A} + n_{B})$$

$$= \left[\{1 + K_{A_{1}B} x_{B_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}} K_{B} x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)} \} \{x_{A_{1}} + 2K_{2} x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2} K_{3} x_{A_{1}}^{3} (3-2z)}{(1-z)^{2}} \} + \frac{K_{2} K_{3} K^{2} \Theta x_{A_{1}}^{5}}{(1-z)} \right] / S$$

$$(4-15)$$

$$x_{B} = n_{B} / (n_{A} + n_{B})$$

$$= \left[\{K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}(2-w)}{(1-w)^{2}} \} \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)} \}$$

$$+ 2K_{B}'x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)^{2}} \}/S$$
(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.

$$\sum_{i=1}^{\Sigma} x_{A_{i}}(linear) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_{i}}(cyclic) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}B_{1}} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} x_{A_{i}B_{j}}$$

$$+ x_{B_{2}}(cyclic) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_{j}}$$

$$= \{1 + K_{A_{i}B}x_{B_{1}} + \frac{K_{A_{i}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)}\}\{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)}\}$$

$$- \frac{K_{2}K_{3}\theta}{K^{3}}(ln(1-z) + z + z^{2}/2 + z^{3}/3 + z^{4}/4)$$

$$+ K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)} = 1$$
(4-17)

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.

$$\sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}}^{*}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_{i}}^{*}(\text{cyclic})$$

$$= x_{A_{1}}^{*} + K_{2} x_{A_{1}}^{*2} + \frac{K_{2}^{K} x_{A_{1}}^{*3}}{(1-z^{*})}$$

$$- \frac{K_{2}^{K} x_{A_{1}}^{2}}{\kappa^{3}} \{\ln(1-z^{*}) + z^{*} + z^{*2}/2 + z^{*3}/3 + z^{*4}/4\} = 1 \qquad (4-18)$$

$$x^{*}$$

$$x_{B_2}(cyclic) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j} = K_B x_{B_1}^{*2} + \frac{x_{B_1}^*}{(1-w^*)} = 1$$
 (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。

$$h_{phys}^{E} = Rx_A x_B \left[\frac{\tau_{BA}^{\prime}G_{BA}}{x_A + x_B^{\prime}G_{BA}} + \frac{\tau_{AB}^{\prime}G_{AB}}{x_B + x_A^{\prime}G_{AB}} \right]$$

$$- \alpha_{AB} \left\{ \frac{x_{A} \tau_{BA}^{\prime} G_{BA} \tau_{BA}}{(x_{A}^{\prime} + x_{B}^{\prime} G_{BA}^{\prime})^{2}} + \frac{x_{B} \tau_{AB}^{\prime} G_{AB} \tau_{AB}}{(x_{B}^{\prime} + x_{A}^{\prime} G_{AB}^{\prime})^{2}} \right\} \right]$$
(4-20)

$$z = \tau,$$

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

$$G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA}\tau_{BA}), \quad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB}\tau_{AB}) \quad (4-21)$$

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

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

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

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

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.

$$B_1 + C_1 = B_1 C_1$$
, $B_2 - B_1 C_1 B_1 C_1$

$$\begin{array}{ccc} H & H \\ H - \dot{C} - C \equiv N & + C &= H - \dot{C} - C \equiv N & \cdots & C \\ H & H \end{array}$$
(4-24)

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.

$$h_{f} = [h_{2}(n_{A_{2}} + n_{A_{2}B_{1}} + n_{A_{2}C_{1}} + \sum_{j=1}^{\Sigma} n_{A_{2}B_{j}}) + h_{A} \{ \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}}(linear) + \sum_{i=5}^{\infty} in_{A_{i}}(cyclic) \}$$

$$\begin{aligned} &+ \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}B_{1}} + \sum_{i=3}^{\infty} (i-1)n_{A_{i}C_{1}} + \sum_{i=3}^{\infty} (j-1)n_{A_{i}B_{j}} + h_{A_{i}B_{1}} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_{i}C_{1}} + h_{A_{i}B_{j}} \sum_{i=1}^{\infty} (j-1)n_{A_{i}B_{j}} + h_{A_{i}B_{1}} \sum_{i=1}^{\infty} n_{A_{i}C_{1}} + h_{A_{i}B_{j}} \sum_{i=1}^{\infty} (j-1)n_{A_{i}B_{j}} + h_{B_{i}}^{2}n_{B_{2}}^{2}(y-1)n_{A_{i}B_{j}} + h_{B_{i}}^{2}n_{B_{2}}^{2}(y-1)n_{A_{i}B_{j}} + h_{B_{i}}^{2}n_{B_{i}C_{1}} + h_{B_{i}}^{2}n_{B_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i}} + h_{B_{i}}^{2}n_{A_{i}}^{2}n_{A_{i$$

$$\times \{h_{A_{1}B}K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + h_{A_{1}C}K_{A_{1}C}x_{C_{1}} + \frac{h_{A_{1}B_{j}}K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)}\} + h_{BC}K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}}]/S$$

となる、ここで、
$$z=Kx_{A_1}$$
, $w=K_Bx_{B_1}$ であり、化学量論和Sは次式で与えられる.
S = {1 + $K_{A_1B}x_{B_1} + K_{A_1C}x_{C_1} + \frac{K_{A_1B_j}K_Bx_{B_1}^2}{(1-w)}$
× { $x_{A_1} + 2K_2x_{A_1}^2 + \frac{K_2K_3x_{A_1}^3(3-2z)}{(1-z)^2}$ }

$$+ \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta_{x}A_{1}^{5}}{(1-z)} + (K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + K_{A_{1}C}x_{C_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}(2-w)}{(1-w)^{2}} \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)} \} + 2K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)^{2}} + 2K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + x_{C_{1}}$$

$$(4-28)$$

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.

 $x_A = n_A / (n_A + n_B + n_C)$

$$= [\{1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + K_{A_{1}C}x_{C_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)}\}$$

$$\times \{x_{A_{1}} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3-2z)}{(1-z)^{2}}\} + \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta x_{A_{1}}^{5}}{(1-z)}]\}/S \qquad (4-29)$$

$$x_{B} = n_{B} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

$$= \left[\left\{ K_{A_{1}B}x_{B_{1}}^{} + \frac{K_{A_{1}B_{3}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}(2-w)}{(1-w)^{2}} \right\} \left\{ x_{A_{1}}^{} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)} \right\} + 2K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)^{2}} + K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}}^{} \right] / S$$

$$(4-30)$$

$$x_{C} = n_{C} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

= {K_{A1C}x_{C1} {x_{A1} + K₂x_{A1}² + $\frac{K_{2}K_{3}x_{A1}^{3}}{(1-z)}$ + K_{BC}x_{B1}x_{C1} + x_{C1}}/S (4-31)

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

$$\begin{split} & \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_{i}}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}B_{1}} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}C_{1}} \\ & + \sum_{i=1,j=2}^{\infty} \sum_{A_{i}B_{j}}^{\infty} + x_{B_{2}}(\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_{j}} + x_{B_{1}C_{1}} + x_{C_{1}} \\ & = \{1 + K_{A_{i}B}x_{B_{1}} + K_{A_{i}C}x_{C_{1}} + \frac{K_{A_{i}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)}\}\{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)}\} \\ & - \frac{K_{2}K_{3}\theta}{K}(\ln(1-z) + z + z^{2}/2 + z^{3}/3 + z^{4}/4) \\ & + K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)} + K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + x_{C_{1}} = 1 \end{split}$$
(4-32)

したがって,溶液成分モノマーのモル分率は,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モル分率は,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。

$$h_{\text{phys}}^{\text{E}} = R \sum_{I=A}^{c} \mathbf{I} \left[\frac{\sum_{j=A}^{c} \mathbf{J}_{j} \frac{\partial(\tau_{jI}^{\text{G}} \mathbf{J}_{I})}{\partial(1/T)}}{\sum_{K=A}^{c} G_{KI}^{\text{X}} \mathbf{K}} - \frac{\sum_{j=A}^{c} \tau_{jI}^{\text{G}} \mathbf{J}_{I}^{\text{X}} \mathbf{J}_{K=A}^{\text{C}} \frac{\sum_{k=A}^{c} \mathbf{X}_{K}}{\partial(1/T)}}{\left(\sum_{K=A}^{c} G_{KI}^{\text{X}} \mathbf{K}\right)^{2}} \right]$$

(4-33)

ここで,

$$r_{JI} = (g_{JI} - g_{II})/RT$$

$$G_{JI} = \exp(-\alpha_{JI}r_{JI})$$
(4-34)

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

$$g_{JI} - g_{II} = C_{JI} + D_{JI}(T - 273.15)$$
 (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、すでに前童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 $A_i^B_j$ 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主対う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1対う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 kJ·mol⁻¹および-16.8 kJ·mol⁻¹に固定した.そして, 異種分子間会合の平 衛定数を変化させることにより,アルコールー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(エタノールーアセトニトリル系25℃)の場合をFig.4-1 (a) , 過剰Gibbs 自由エネルギー(エタノールーアセトニトリル系40℃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は小さくなることがわかる.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_iB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

| | Temp. | к2 | К3 | K | θ | $-h_2$ | -h _A |
|---------------------|-------------------|----------|---------------|----------------------|----------|---------------------------------|--|
| | [⁰ C] | [—] | [—] | [] | [] | $[kJ \cdot mol^{-1}]$ | $[kJ \cdot mol^{-1}]$ |
| Methanol Ethanol | 25 25 | 70 40 | 120 110 | 100 45 | 90 85 | 21.2 21.2 | 23.5 23.5 |
| | Temp. | К - | ., В —] | К _В [] | | -h'B [kJ·mol ⁻¹] | -h _B [kJ·mol ⁻¹] |
| Acetonitri | le 45 | 8. | 35 | 2.1 | | 8.9 | 6.7 |

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

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

| System (A-B) | Temp. | ^К АіВ | $K_{A_iB_j}$ | -h _{Ai} B | $-h_{A_iB_j}$ |
|----------------------------|-------------------|------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| | [⁰ C] | [] | [] | [kJ·mol ⁻¹] | [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 | |

 $*_{1:1 \text{ complex formation is assumed.}}$



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).

-123--

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-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-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 ℃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三つの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 J·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ーアセトニト 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. | Noto | f | Para | neters | | | Absolute arith. | Ref. |
|----------------------------|-------|------|--------------------|---------|-----------------|-----------------|------------------------|--------------------|-----------|
| | [U] | poin | ts C _{BA} | CAB | D _{BA} | D _{AB} | <i>а</i> _{АВ} | mean deviation | |
| | | | [J·mo | ol-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 |
| • | | | | | | | | | |

-125-





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 metanol-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 Ethanol-acetonitrile-benzene | 48 57 | 23.1 22.0 | This work 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 compone | ent [] |
|--------------------|---|-----------------------------------|
| c_{IJ} | = constant of Eqs. $(4-22), (4-35)$ | $[J \cdot mol^{-1}]$ |
| D _{IJ} | = constant of Eqs.(4-22),(4-35) [J | $mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| G_{IJ} | = coefficient as defined by $\exp(-\alpha_{IJ}\tau_{IJ})$ | [] |
| g ^E | = excess Gibbs free energy | [J·mol ⁻¹] |
| g _{IĴ} | = binary interaction parameter | [J·mol ⁻¹] |
| h | = molar enthalpy | $[J \cdot mol^{-1}]$ |
| ^h 2 | = enthalpy of hydrogen-bond formation of alcohol di | ner [J·mol ⁻¹] |
| h _A | = enthalpy of hydrogen-bond formation of alcohol po- including cyclic polymer | lymer [J·mol ⁻¹] |
| h _{Ai} B | = enthalpy of formation of chemical complex A _i B ₁ be alcohol i-mer and acetonitrile | tween [J·mol ⁻¹] |
| h _{Aj} Bj | = enthalpy of formation of chemical complex A _i B _j be alcohol i-mer and acetonitrile j-mer | tween [J·mol ⁻¹] |
| h _{Ai} C | = enthalpy of formation of chemical complex A ₁ C ₁ be alcohol i-mer and non-associating component | tween [J·mol ⁻¹] |
| h'B | = enthalpy of formation for head-to-head dimerizati of acetonitrile | on [J·mol ⁻¹] |
| h _B | <pre>= enthalpy of formation for head-to-tail chain asso of acetonitrile</pre> | ciation [J·mol ⁻¹] |
| h_{BC} | = enthalpy of formation of chemical complex B ₁ C ₁ be acetonitrile and non-associating component | tween [J·mol ⁻¹] |
| к2 | = association constant of dimer formation of alcoho | () |
| к3 | <pre>= association constant of open chain trimer formati alcohol</pre> | on of [] |
| K | <pre>= association constant of open chain i-mer formatio alcohol, i>3</pre> | n of [] |
| K _{cy} | = association constant for cyclization of open chains defined by θ/i , i>4 | n i-mer [] |

| ^К АіВ | E | solvation constant of formation of chemical complex $A_i B_1$ between alcohol i-mer and acetonitrile, $i \ge 1$ $[]$ |
|---------------------------------|----------------|---|
| K _{AiBj} | = | solvation constant of formation of chemical complex $A_i B_j$ between alcohol i-mer and acetonitrile j-mer, $i \ge 1$, $j \ge 2$ [] |
| K _{Ai} C | = | solvation constant of formation of chemical complex $A_i C_1$ between alcohol i-mer and non-associating component, $i \ge 1[]$ |
| к; | = | association constant of head-to-head dimerization [] |
| к _в | = | 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 [] |
| n | Ξ | number of moles [mol] |
| R | = | gas constant $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
| S | = | stoichiometric sum [] |
| Т | Ξ | absolute temperature [K] |
| ×I | = | liquid-phase mole fraction of component I [] |
| W | Ξ | coefficient as defined by $K_B x_{B_1}$ [] |
| Z | Ξ | coefficient as defined by Kx _{A1} [] |
| Gre | ek | letters |
| α_{IJ} | = | nonrandomness parameters of NRTL equation [] |
| θ | = | constant related to K [] |
| $	au_{ m JI}$ | = | coefficient as defined by $(g_{JI}^{-}g_{II}^{-})/RT$ [] |
| Sub | sc | ripts |
| 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 |

 $A_iC_iA_iC_i = complex formation between alcohol i-mer and non-associating component$

 $BC, B_1C_1 = complex formation between acetonitrile and non-associating component$

chem = chemical

phys = physical

f = formation

I,J,K = components

Superscripts

- E = excess
- * = pure liquid

Literature cited

- 1) Joukovsky, N.I. : <u>Bull.Soc.Chim.Belg.</u>, 43, 397(1934).
- 2) Lorimer, J.W. and D.E.Jones : Can.J.Chem., 55, 2980(1977).
- 3) Nagata, I., K.Katoh 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 : <u>Thermochim. Acta</u>, 44, 157(1981).
- 6) Nagata, I. and K. Tamura : <u>Thermochim. Acta</u>, 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 : <u>J. Chem. Thermodyn.</u>, 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 : <u>Thermochim. Acta</u>, 47, 315(1981).
- 16) Nagata, I., K.Tamura and S.Tokuriki : <u>Fluid Phase Equilibria</u>, 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 : <u>J.Chem.Eng.Japan</u>, 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.

$$g^{E} = g^{E}_{chem} + g^{E}_{phys}$$

= $x_{A} ln(\frac{x_{A_{1}}}{x_{A_{1}}^{*}x_{A}}) + x_{B} ln(\frac{x_{B_{1}}}{x_{B_{1}}^{*}x_{B}}) + x_{A} x_{B} [\frac{\tau_{BA}G_{BA}}{x_{A} + x_{B}G_{BA}} + \frac{\tau_{AB}G_{AB}}{x_{B} + x_{A}G_{AB}}]$
(4-A1)

ここで, ×_{A1},×_{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.

 $\tau_{BA} = (g_{BA} - g_{AA})/RT , \qquad \tau_{AB} = (g_{AB} - g_{BB})/RT \qquad (4-A2)$ $G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA}\tau_{BA}) , \qquad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB}\tau_{AB})$

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・

$$\begin{aligned} A_{1} + A_{1} &= A_{2} , & K_{2} &= x_{A2}/x_{A1}^{2} \\ A_{1} + A_{2} &= A_{3} , & K_{3} &= x_{A3}/x_{A2}x_{A1} \\ A_{1} + A_{i} &= A_{i+1} , & K &= x_{A_{i+1}}/x_{A_{i}}x_{A1} , & (i \ge 3) \\ A_{i}(linear) &= A_{i}(cyclic) , & K_{cy} = \theta/i = x_{A_{i}}(cyclic)/x_{A_{i}}(linear) , & (i > 4) \\ & (5-1) \end{aligned}$$

$$B_{1} + B_{1} = B_{2}, \quad K_{B}' = x_{B_{2}}(cyclic)/x_{B_{1}}^{2}$$

$$B_{1} + B_{i} = B_{i+1}, \quad K_{B} = x_{B_{i+1}}/x_{B_{i}}x_{B_{1}}, \quad (i \ge 1)$$
(5-2)

$$A_{i}(\text{linear}) + B_{1} = A_{i}B_{1} , \quad K_{A_{i}B} = x_{A_{i}B_{1}}/x_{A_{i}}x_{B_{1}} , \quad (i \ge 1)$$

$$A_{i}(\text{linear}) + B_{j}(\text{linear}) = A_{i}B_{j} , \quad K_{A_{i}B_{j}} = x_{A_{i}B_{j}}/x_{A_{i}}x_{B_{j}} , \quad (i \ge 1, j \ge 2)$$

$$(5-3)$$

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.

$$\ln \gamma_{\rm A} = (\ln \gamma_{\rm A})_{\rm chem} + (\ln \gamma_{\rm A})_{\rm phys}$$
(5-4)

$$\ln \gamma_{\rm B'} = (\ln \gamma_{\rm B})_{\rm chem} + (\ln \gamma_{\rm B})_{\rm phys}$$
(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,

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

である.また,成分Bに関しては, $(\ln \gamma_B)_{chem} = \ln \frac{x_{B_1}}{x_{B_1}^* x_B}$

(5-7)

$$x_{A} = n_{A} / (n_{A} + n_{B})$$

$$= \left[\{1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)} \} \{x_{A_{1}} + 2K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}(3-2z)}{(1-z)^{2}} \} + \frac{K_{2}K_{3}K^{2}\theta_{X}x_{A_{1}}^{5}}{(1-z)} \right] / S$$
(5-8)

$$x_{B} = n_{B} / (n_{A} + n_{B})$$

$$= \{ \{K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}(2-w)}{(1-w)^{2}} \} \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)} \}$$

$$+ 2K_{B}'x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)^{2}}]/S$$
(5-9)

ここで、
$$z=Kx_{A_1}$$
, $w=K_Bx_{B_1}$ であり、式中の量論和Sは次式で与えられる.
 $S = \{1 + K_{A_1B}x_{B_1} + \frac{K_{A_1B_j}K_Bx_{B_1}^2}{(1-w)}\}\{x_{A_1} + 2K_2x_{A_1}^2 + \frac{K_2K_3x_{A_1}^3(3-2z)}{(1-z)^2}\}$
 $+ \frac{K_2K_3K^2\theta x_{A_1}^5}{(1-z)}$
 $+ \{K_{A_1B}x_{B_1} + \frac{K_{A_1B_j}K_Bx_{B_1}^2(2-w)}{(1-w)^2}\}\{x_{A_1} + K_2x_{A_1}^2 + \frac{K_2K_3x_{A_1}^3}{(1-z)}\}$
 $+ 2K_Bx_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2}$
(5-10)

溶液中に存在するすべての分子種のモル分率は1 であるので次式が成り立つ、

$$i \stackrel{\Sigma}{=} x_{A_i}(linear) + i \stackrel{\Sigma}{=} x_{A_i}(cyclic) + i \stackrel{\Sigma}{=} x_{A_iB_1} + i \stackrel{\Sigma}{=} i \stackrel{\Sigma}{=} x_{A_iB_j}$$

 $+ x_{B_2}(cyclic) + i \stackrel{\Sigma}{=} x_{B_j}$
 $= \{1 + K_{A_iB}x_{B_1} + \frac{K_{A_iB_j}K_Bx_{B_1}^2}{(1-w)}\}\{x_{A_1} + K_2x_{A_1}^2 + \frac{K_2K_3x_{A_1}^3}{(1-z)}\}$

$$-\frac{K_2K_3\theta}{K}\{\ln(1-z) + z + z^2/2 + z^3/3 + z^4/4\}$$

+ $K_B'x_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)} = 1$ (5-11)

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、

$$\sum_{i=1}^{\infty} x_{A_{i}}^{*}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\infty} x_{A_{i}}^{*}(\text{cyclic})$$

$$= x_{A_{1}}^{*} + K_{2} x_{A_{1}}^{*2} + \frac{K_{2}^{K_{3}} x_{A_{1}}^{*3}}{(1-z^{*})}$$

$$- \frac{K_{2}^{K_{3}} \theta}{K_{3}^{3}} (\ln(1-z^{*}) + z^{*} + z^{*2}/2 + z^{*3}/3 + z^{*4}/4) = 1 \quad (5-12)$$

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,

$$x_{B_2}^*(\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\infty} x_{B_j}^* = K_B^* x_{B_1}^{*2} + \frac{x_{B_1}^*}{(1-w^*)} = 1$$
 (5-13)

である.ここで、 $z^{*}=Kx_{A_{1}}^{*}$, $w^{*}=K_{B}x_{B_{1}}^{*}$ 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。

$$(\ln \gamma_{A})_{phys} = x_{B}^{2} \{ \frac{\tau_{BA} G_{BA}^{2}}{(x_{A} + x_{B} G_{BA})^{2}} + \frac{\tau_{AB} G_{AB}}{(x_{B} + x_{A} G_{AB})^{2}} \}$$
(5-14)

$$(\ln \gamma_{\rm B})_{\rm phys} = x_{\rm A}^2 \left\{ \frac{\tau_{\rm AB} G_{\rm AB}^2}{(x_{\rm B} + x_{\rm A} G_{\rm AB})^2} + \frac{\tau_{\rm BA} G_{\rm BA}}{(x_{\rm A} + x_{\rm B} G_{\rm BA})^2} \right\}$$
(5-15)
ここで,

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

$$G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA}\tau_{BA}) , \quad G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB}\tau_{AB}) \quad (5-16)$$

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.

$$A_{i}(linear) + C_{1} = A_{i}C_{1}$$
, $K_{A_{i}C} = x_{A_{i}C_{1}}/x_{A_{i}}x_{C_{1}}$, $(i \ge 1)$ (5-17)

$$B_1 + C_1 = B_1 C_1$$
, $K_{BC} = x_{B_1 C_1} / x_{B_1} x_{C_1}$ (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。

$$(\ln \gamma_{\rm I})_{\rm chem} = \ln \frac{x_{\rm I_1}}{x_{\rm I_1}^* x_{\rm I}}, \quad (I=A,B,C)$$
 (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 -のモル分率は、自己会合していないので、x_{C1}=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.

$$x_{A} = n_{A} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

$$= \{ \{1 + K_{A_{1}B} x_{B_{1}} + K_{A_{1}C} x_{C_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}} K_{B} x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)} \}$$

$$\times \{x_{A_{1}} + 2K_{2} x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2} K_{3} x_{A_{1}}^{3} (3-2z)}{(1-z)^{2}} \} + \frac{K_{2} K_{3} K^{2} \theta x_{A_{1}}^{5}}{(1-z)}]/S \qquad (5-20)$$

$$x_{B} = n_{B} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

$$= \left[\{K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{j}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}(2-w)}{(1-w)^{2}} \} \{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)} \}$$

$$+ 2K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)^{2}} + K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} \}$$
(5-21)

$$x_{C} = n_{C} / (n_{A} + n_{B} + n_{C})$$

= {K_{A1C}x_{C1} {x_{A1} + K₂x_{A1}² + $\frac{K_{2}K_{3}x_{A1}^{3}}{(1-z)}$ + K_{BC}x_{B1}x_{C1} + x_{C1}}/S (5-22)

ここで、
$$z=Kx_{A_1}$$
, $w=K_Bx_{B_1}$ であり、式中の量論和Sは次式で与えられる.
S = {1 + $K_{A_1B}x_{B_1} + K_{A_1C}x_{C_1} + \frac{K_{A_1B_j}K_Bx_{B_1}^2}{(1-w)}$ }
 $\times \{x_{A_1} + 2K_2x_{A_1}^2 + \frac{K_2K_3x_{A_1}^3(3-2z)}{(1-z)^2}$ }
+ $\frac{K_2K_3K^2\theta x_{A_1}^5}{(1-z)}$
+ $(K_{A_1B}x_{B_1} + K_{A_1C}x_{C_1} + \frac{K_{A_1B_j}K_Bx_{B_1}^2(2-w)}{(1-w)^2}$ }{(1-w)^2}} \{x_{A_1} + K_2x_{A_1}^2 + \frac{K_2K_3x_{A_1}^3}{(1-z)}\}
+ $2K_Bx_{B_1}^2 + \frac{x_{B_1}}{(1-w)^2} + 2K_{BC}x_{B_1}x_{C_1} + x_{C_1}$ (5-23)

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.

$$\sum_{i=1}^{\tilde{\Sigma}} x_{A_i}(\text{linear}) + \sum_{i=5}^{\tilde{\Sigma}} x_{A_i}(\text{cyclic}) + \sum_{i=1}^{\tilde{\Sigma}} x_{A_iB_1} + \sum_{i=1}^{\tilde{\Sigma}} x_{A_iC_1} + \sum_{i=1,j=2}^{\tilde{\Sigma}} x_{A_iB_j}$$

+ $x_{B_2}(\text{cyclic}) + \sum_{j=1}^{\tilde{\Sigma}} x_{B_j} + x_{B_1C_1} + x_{C_1}$

$$= \{1 + K_{A_{1}B}x_{B_{1}} + K_{A_{1}C}x_{C_{1}} + \frac{K_{A_{1}B_{1}}K_{B}x_{B_{1}}^{2}}{(1-w)}\}\{x_{A_{1}} + K_{2}x_{A_{1}}^{2} + \frac{K_{2}K_{3}x_{A_{1}}^{3}}{(1-z)}\}$$

$$- \frac{K_{2}K_{3}\theta}{K}\{\ln(1-z) + z + z^{2}/2 + z^{3}/3 + z^{4}/4\}$$

$$+ K_{B}x_{B_{1}}^{2} + \frac{x_{B_{1}}}{(1-w)} + K_{BC}x_{B_{1}}x_{C_{1}} + x_{C_{1}} = 1$$
(5-24)

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.

$$(\ln \gamma_{I})_{phys} = \frac{\sum_{J=A}^{c} \tau_{JI}^{G} G_{JI}^{X} J}{\sum_{K=A}^{c} G_{KI}^{X} K} + \sum_{J=A}^{c} \frac{x_{J}^{G} IJ}{\sum_{K=A}^{c} G_{KI}^{X} K} \{\tau_{IJ} - \frac{\sum_{R=A}^{c} x_{R}^{T} RJ^{G} RJ}{\sum_{K=A}^{c} G_{KJ}^{X} K}\}$$
(5-25)

ここで,

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

$$G_{JI} = \exp(-\alpha_{JI}\tau_{JI})$$
(5-26)

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)}

$$\phi_{I} y_{I} P_{I} = \gamma_{I} x_{I} \phi_{I}^{*} P_{I}^{*} \exp\{v_{I}^{L} (P - P_{I}^{*}) / RT\}$$
(5-27)

ここで, P は全圧, y は気相組成である. v^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 ー係数々は第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、

$$\ln \phi_{I} = (2 \sum_{J} y_{J} B_{IJ} - \sum_{I} \sum_{J} y_{I} y_{J} B_{IJ}) P/RT$$
(5-28)

純成分と交叉第2ビリアル係数は, Haydenと0'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。

$$(x_A \gamma_A)^{I} = (x_A \gamma_A)^{II}$$
(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

$$F(P,y) = \left\{\sum_{i=1}^{m} \ln(\gamma_{A}/\gamma_{B})_{i,exptl} - \sum_{i=1}^{m} \ln(\gamma_{A}/\gamma_{B})_{i,calcd}\right\}^{2}$$
(5-30)
エタノールを含む場合

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

ここで, Pは全圧, y1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

| | Temp. [^O C] | ^K 2 [] | к ₃ [—] | к [—] | θ [] | $\begin{array}{c} -h_2 & -h_A \\ [kJ \cdot mol^{-1}] [kJ \cdot mol^{-1}] \end{array}$ |
|---------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|---|
| Methanol Ethanol | 25 25 | 70 40 | 120 110 | 100 45 | 90 85 | 21.2 23.5 21.2 23.5 |
| | Temp. [^O C] | (| ., B —] | к _в [—] | | $-h_B' -h_B$ [kJ·mol ⁻¹][kJ·mol ⁻¹] |
| Acetonitri | le 45 | 8. | 35 | 2.1 | | 8.9 6.7 |

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

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

| System (A-B) | Temp. | ^K A _i B | $K_{A_i B_j}$ | -h _{Ai} B | -h _{AiBj} |
|----------------------------|-------------------|-------------------------------|---------------|--------------------|-------------------------|
| · | [⁰ C] | [—] | [] | [kJ·mol-1] | [kJ·mol ⁻¹] |
| Methanol-acetonitrile | 40 | 80 | 75 | 22.0 | 16.9 |
| Ethanol-acetonitrile | 40 | 60 | 50 | 22.0 | 16.8 |
| Methanol-benzene | 55 | 3 | 00 | 8.2 | 10.0 |
| 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* | 1. A. | 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.

18) 3 成分系の液液平衡の計算には, Null 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.

プレイ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 液モデルでもプレイ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で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,前童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,

| System(A-B) | Temp | No.o | f Paramete | Parameters | | | Deviations | |
|----------------------------|------|---------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------|---------------------------------|------------|----|
| | [C] | data point | ts ^g BA ^{-g} AA | g _{AB} -g _{BB} | α _{AB} | Vapor mole | Pressure | |
| | | | [J·mol ⁻¹ |][J·mol ⁻¹] | [—] | fraction [x10 ³] | [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 4 | 26 |
| Ethanol-n-hexane | 40 | 16 | -7.69 | 1243.53 | 0.3 | 4.7 | 17 | 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 | 16 | 10 |
| Acetonitrile-chlorobenzene | 55 | 11 | -1741.46 | 4329.76 | 0.3 | 5.6 | 1.0 | 6 |
| Methanol-n-hexane | 25 | MS* | -768.18 | 2529 92 | 0.3 | 0.0 | 1.0 | Л |
| Acetonitrile-cvclohexane | 40 | MS | 2848 34 | 3/121 52 | 0.3 | | | 4 |
| Acetonitrile-n-hevene | 25 | MC | 1065 20 | 4099 10 | 0.3 | | | 8 |
| | 10 | MC | 1900.00 | 4944.10 | 0.3 | | | 4 |
| | -40 | CLI | 2230.09 | 4238.09 | 0.3 | | 2 | 28 |

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

*MS = mutual solubility data

-145-



Vapor-liquid equilibria for (a) methanol(1)-acetonitrile(2) at $55^{\circ}C$ and (b) ethanol(1)-acetonitrile(2) at $40^{\circ}C$. Calculated(——). Experimental (•) methanol-acetonitrile, data of Nagata et al⁹⁾; ethanol-acetonitrile, data of Sugi and Katayama²⁸.



Vapor-liquid equilibria for (a) methanol(1)-chlorobenzene(2) at $55^{\circ}C$ and acetonitrile(1)-chlorobenzene(2) at $55^{\circ}C$. Calculated(—). Experimental (•), data of Nagata.⁶⁾

| System | Temp. | No.of | Abs.arith.mea | Ref. | |
|--------------------------------------|-------|----------------|---|--------------------|-----|
| | [°C] | data points | Vapor mole fraction [x10 ³] | Pressure (mmHg) | |
| Methanol- acetonitrile- | 55 | 17 | 5.5 3.4 | 5.7 | 19 |
| benzene | | | 4.2 | | |
| acetonitrile- chlorobenzene | 55 | 17 | 5.5 1.3 | 6.8 | 6 |
| Ethanol- acetonitrile- benzene | 45 | 21 | 5.7 9.7 7.8 | 6.8 | - 7 |

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



Fig. 5-3

Ternary liquid-liquid equilibria for acetonitrile-methanol-n-hexane at 25° C. Calculated(—). Experimental tie line(\bullet – \bullet), data of Kikic et al⁴. Concentrations are expressed as mole fractions.



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 mo] | 1-1] |
| F | = objective function | [—] |
| G _{IJ} | = coefficient as defined by $\exp(-\alpha_{IJ}\tau_{IJ})$ | [—] |
| g _{IJ} | = binary interaction parameter [J·mo] | 1-1] |
| к2 | = association constant of dimer formation of alcohol | [-] |
| к ₃ | = association constant of open chain trimer formation of alcohol | (—) |
| K | <pre>= association constant of open chain i-mer formation of alcohol,i>3</pre> | [—] |
| K _{cy} | = association constant for cyclization of open chain i-mer as defined by θ/i , i>4 | (—) |
| K _{Ai} B | = solvation constant of formation of chemical complex $A_i B_1$ between alcohol i-mer and acetonitrile, $i \ge 1$ | [—] |
| K _{Ai} Bj | = solvation constant of formation of chemical complex $A_i B_j$ between alcohol i-mer and acetonitrile j-mer, $i \ge 1$, $j \ge 2$ | [—] |
| ^K AiC | = solvation constant of formation of chemical complex $A_i C_1$ between alcohol i-mer and non-associating component, $i \ge 1$ | [] |
| к ; | <pre>= association constant of head-to-head dimerization of acetonitrile</pre> | [] |
| К _В | = 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] |
| Р | = total pressure [m | omHg] |
| P * I | = vapor pressure of pure component I [m | nmHg] |
| R | = gas constant $[J \cdot mol^{-1} \cdot$ | ·K ⁻¹] |
| S | = stoichiometric sum | [—] |
| | -149- | |

| Т | = | absolute temperature | (K) |
|-------------|-------|---|---------------------------------------|
| v_{I}^{L} | = | liquid molar volume of pure component I | $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ |
| ×I | = | liquid-phase mole fraction of component I | [] |
| уI | = | vapor-phase mole fraction of component I | [] |
| W | = | coefficient as defined by $K_B x_{B1}$ | [—] |
| z | = | coefficient as defined by KxA1 | [] |
| | Greek | letters | |
| | | I among the of MDTT equation | [] |

| α_{IJ} | = nonrandomness parameters of NKIL equation | ſ] |
|---------------|--|-----|
| γ_{I} | = activity coefficient I | [—] |
| θ | = constant related to K_{cy} | [—] |
| $	au_{ m JI}$ | = coefficient as defined by $(g_{JI}^{-g}_{II})/RT$ | [] |
| ¢₁ | = vapor-phase fugacity coefficient of component I | [] |
| ø_I^* | <pre>= vapor-phase fugacity coefficient of pure component I at system temperature T and pressure P[*]_T</pre> | [—] |

Subscripts

A1, Ai = alcohol monomer and i-mer

 $A_i B_i A_i B_1$ = complex formation between alcohol i-mer and acetonitrile

A,B,C = alcohol, acetonitrile, and non-associating component, respectively

A_iC,A_iC₁ = complex formation between alcohol i-mer and non-associating component

 $BC, B_1C_1 = Complex formation between acetonitrile and non-associating component$

chem = chemical

phys = physical

I,J,K = components

Superscripts

* = pure liquid

Literature cited

- 1) Brown, I. and F.Smith : <u>Aust.J.Chem.</u>, 7, 264(1954).
- 2) Hayden, J.G. and J.P.O'Connell : <u>Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.</u>, 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. : <u>J.Chem.Thermodyn.</u>, 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 : <u>Thermochim.Acta</u>, 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 : <u>Thermochim. Acta</u>, 77, 281 (1984).
- 14) Nagata, I. and K. Tamura : <u>Thermochim. Acta</u>, 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 : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 28, 398(1983).
- 20) Palmer, D.A. and B.D.Smith : <u>J.Chem.Eng.Data</u>, 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 : <u>AIChE J.</u>, 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 : <u>J.Chem.Eng.Japan</u>, 11, 167(1978).
- 29) Timmermans, J. : "Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds", Vol. II, Elsevier, NY, 1964.

結 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を目的とした。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℃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(α=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が特 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、学部の時から一貫して面倒を見て 頂き、直接御指導、御鞭達を賜わ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、格別の御配慮を賜わりました。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。