

青: 実在溶液 (実験) 赤: 理想溶液 (Raoult の法則) の比較

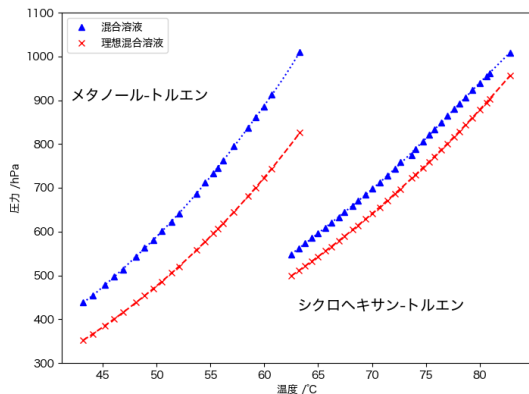


Figure: 左: メタノール系 右: シクロヘキサン系

どちらも

- $P_{\text{Real}} > P_{\text{Ideal}}$

- $T_{\text{Real}} < T_{\text{Ideal}}$

実在溶液の方が気相に飛び出しやすい

単純な「理想-実在」差を見る

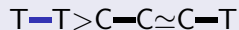
- シクロヘキサン系: 小さい
- メタノール系: 大きい

実在: 相互作用変化あり

理想: 相互作用変化なし

分子間相互作用をもとに考える (シクロヘキサン-トルエン混合溶液)

- トルエンの π スタッキング (分散力) がシクロヘキサンで緩和
- シクロヘキサンが受ける分子間相互作用は大きく変化しない



分子は少々気相に
飛び出しやすくなる

(相互作用の概要→)

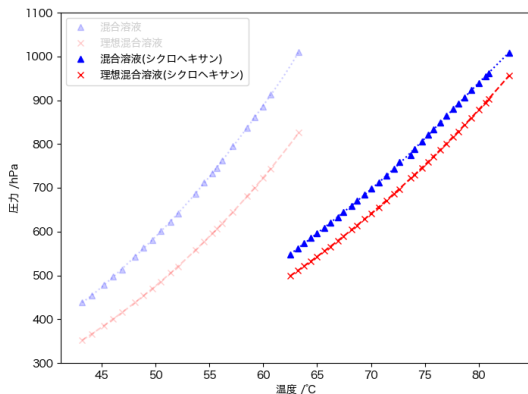
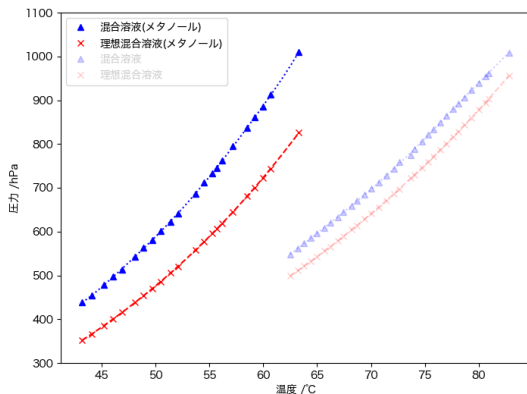
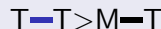
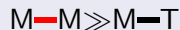


Figure: 左: メタノール系 右: シクロヘキサン系

分子間相互作用をもとに考える (メタノール-トルエン混合溶液)



- メタノールの水素結合が混合により緩和
- メタノールが受ける分子間相互作用が大きく変化
- (先と同様) トルエン π スタッキングが緩和



分子は大変気相に
飛び出しやすくなる

(相互作用の概要→)

正則溶液モデル (先の考えを数式で表現)

モデルの仮定

- ファンデルワールス力のみを考慮
- $H^E \neq 0$
- $S^E = 0$
(混合は美しい)

式

$$H^E = G^E = n\xi RTx_1x_2$$

$$\times \xi RT = \text{const}$$

近似の元 ξ から活量係数

ξ と活量係数には関係がある。 $(\ln \gamma_1 = \xi x_2^2)$
→ ξ を用いて γ を見積もり可能!

正則溶液モデルによる活量係数見積もり

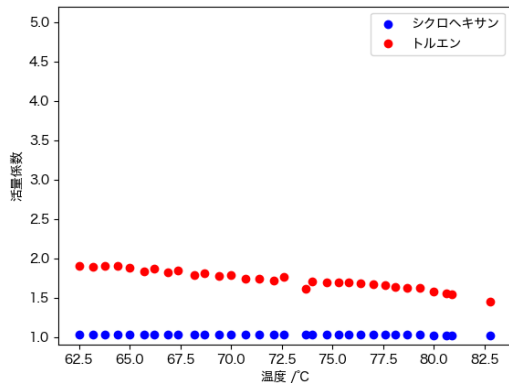


Figure: シクロヘキサン系の活量係数

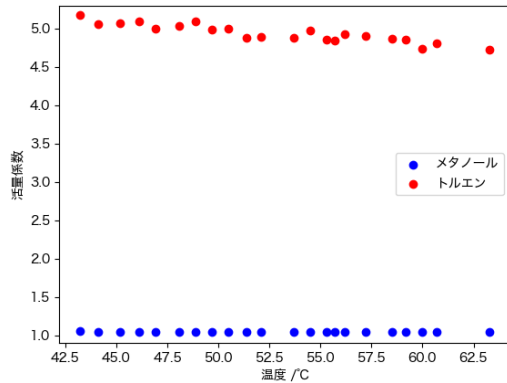
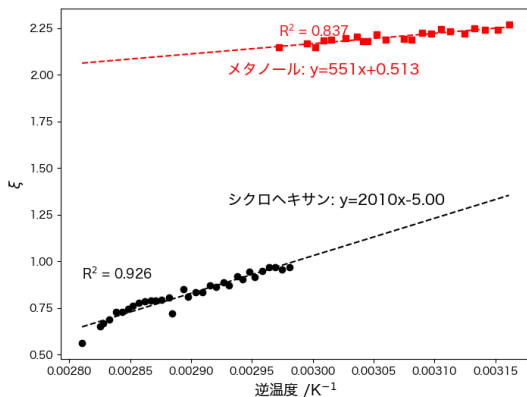


Figure: メタノール系の活量係数

非理想性: メタノール系 > シクロヘキサン系 (トルエン成分で顕著)

$G^E = H^E - TS^E$ で拡張 $G^E = n\xi RTx_1x_2$ と $\xi T = \text{const}$ から

ξ VS $1/T$ の直線

- 「切片」 $\times R x_1 x_2 = -S^E$
- 「傾き」 $\times R x_1 x_2 = H^E$

メタノール系

- $S^E = -0.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- 混合能が弱い (極性)
- トルエン排除能が寄与

シクロヘキサン系

- $S^E = 6.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- 混合能が強い

補足目次

- 1 純溶媒との比較
- 2 活量
- 3 理想溶液と実在溶液
- 4 Margules の式
- 5 正則溶液、Margules の式のつながり
- 6 拡張正則溶液・各種過剰量
- 7 モデルが成立するか
- 8 蒸気圧のズレ
- 9 活量係数の温度依存性
- 10 正則溶液
- 11 Antoine 定数

純溶媒と比較して

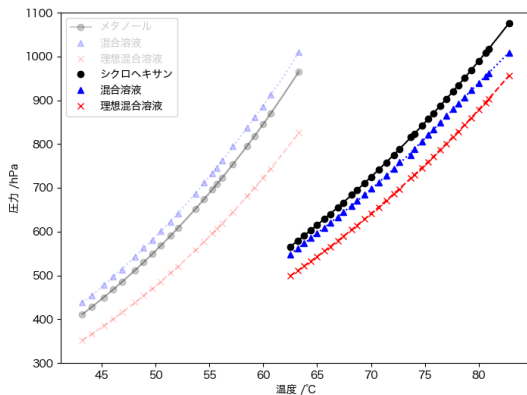


Figure: シクロヘキサン-トルエン混合溶液

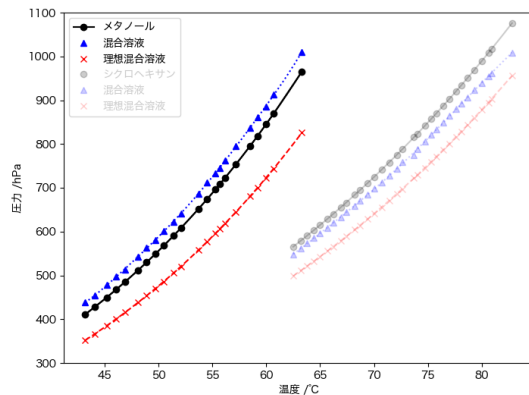


Figure: メタノール-トルエン混合溶液

活量色々

定義

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

理想溶液

$$a_i = x_i$$

過剰化学ポテンシャル

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

理想溶液と実在溶液

理想溶液

- 理想的な混合
- Raoult の法則が成立 $P = \sum x_i P_i$
- 混合エンタルピー $\Delta H_{\text{mix}} = 0$
- 各成分間の相互作用が等しい

実在溶液

- Raoult の法則が成立するとは限らない
- 活量係数を以てして表現することは可能である $P = \sum \gamma_i x_i P_i$
- 各成分間の相互作用が異なる

(くわしく) 何がこのずれを引き起こすのか

理想混合における熱力学諸量 (粒子数 (濃度) のみに依存)

- 成分 i の化学ポテンシャル $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$
- 混合エンタルピー $\Delta H_{\text{mix}} = 0$
- 混合エントロピー $\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum N_i \ln x_i$
- 混合ギブスエネルギー $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} = RT \sum N_i \ln x_i$
- 体積変化 $\Delta V_{\text{mix}} = (\partial_P G_{\text{mix}})_{T,N} = 0$

上の量からわかること

- 混合はエントロピー増大のみに従って進行する。
- 故に、いかなる物質も無制限に混ざり合うことが可能である。
- 体積変化は起こらない。



実際の混合に見られる矛盾点

- 水と油のように混ざり合わない例が存在する。
- 混合により体積変化が起こる。

過剰熱力学量

過剰熱力学量

過剰熱力学量とは、実在溶液の熱力学量と理想溶液の熱力学量の差で定義される量である。理想溶液と実在溶液の違いとして特徴的なのは、 ΔH_{mix} の有無である。故に、過剰混合エンタルピー $H^E = \Delta H_{\text{mix}}$ であるように、過剰量はどれほど理想からずれているかを表す尺度となる。

式

$$X^E = X_{\text{real}} - X_{\text{ideal}}$$

正則溶液モデルで活量を計算 (Margules の式)

式

正則溶液モデルのパラメーター ξ を使って、2 成分系の混合溶液における活量係数 γ_i は以下のように表される。

$$\ln \gamma_1 = \xi(1 - x_1)^2$$

$$\ln \gamma_2 = \xi(x_1)^2$$

補正 Raoult の法則

$$\begin{aligned} P &= x_1 \gamma_1 P_1 + x_2 \gamma_2 P_2 \\ &= x_1 P_1 e^{\xi(1-x_1)^2} + x_2 P_2 e^{\xi(x_1)^2} \end{aligned}$$



実験値を用いれば

ξ を Newton 法などで数値的に求めることができる。
故に正則溶液として扱った場合の活量係数を求めることができる。

実際の正則溶液と Margules の式のつながり

過剰化学ポテンシャルとの関係利用

$$\begin{aligned} H_e &= G_e \\ &= (n_1 + n_2)\xi RT \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G_e}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} &= \xi RT \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \\ &= \mu^E = RT \ln \gamma_1 \end{aligned}$$

左の導出から

活量係数を求める式の含蓄

- $G^E = n\xi RTx_1x_2$
- ξ は n_1, n_2 に依存しない

正則溶液モデルから導いた活量係数の傾向は、正則溶液よりも緩い仮定
→得た ξ からモデルの拡張が可能

拡張正則溶液モデル

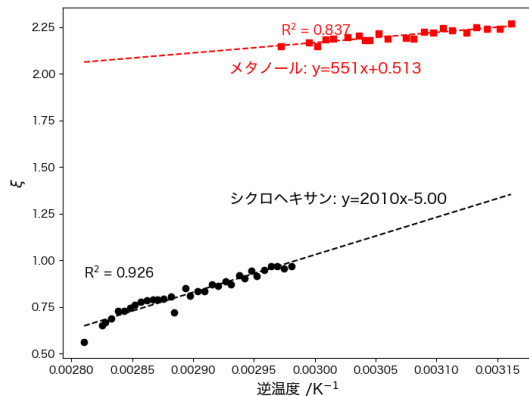
仮定

- 分子間相互作用はファンデルワールス力のみ
- $G^E = n\xi RTx_1x_2$
- $\xi = A/T + B$ (A, B: 定数)
- $H^E = nARx_1x_2$
- $S^E = -nBRx_1x_2$

測定範囲にてモデルが成立するか

ξ を求める際の仮定: 「 ξ は n_1, n_2 に依存しない」

→ ξ が $1/T$ の一次関数とは限らない
 ξ VS $1/T$ の直線性がモデルの保証



拡張正則溶液・各種過剰量

式

$$G^E = n\xi RTx_1x_2$$

$$H^E = nARx_1x_2$$

$$S^E = -nBRx_1x_2$$

333 K(60 °C) において

- シクロヘキサン:
 $G^E = 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$
- メタノール:
 $G^E = 0.87 \text{ kJ mol}^{-1}$

Table: 各種過剰量

	$G^E / \text{kJ mol}^{-1}$	$H^E / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^E / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
シクロヘキサン系	$2.5 - 6.3 \times 10^{-3} T$	2.5	6.3
メタノール系	$0.69 + 5.4 \times 10^{-4} T$	0.69	-0.54

モデルがなぜ成立 (推察)

水素結合

限られた温度範囲、固定された組成では水素結合は少々強力なファンデルワールス力として見るができる実際、メタノール系では線形性はシクロヘキサン系に比べて劣る

予言可能か

メタノール系: 怪しい

温度変化で水素結合の寄与が大きく変化する可能性

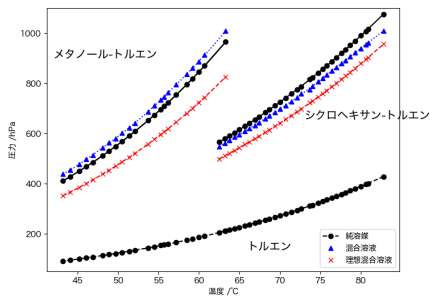
シクロヘキサン系: 可能性あり

π スタッキングの配向性が気になるがメタノールほど強力ではない

蒸気圧のズレ

蒸気圧の差

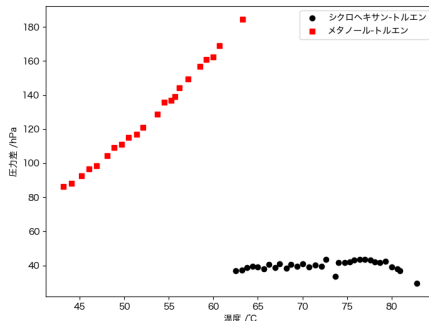
$$\begin{aligned}\Delta P &= P_{1,\text{real}} - P_{1,\text{ideal}} + P_{2,\text{real}} - P_{2,\text{ideal}} \\ &= x_1 P_1(\gamma_1 - 1) + x_2 P_2(\gamma_2 - 1)\end{aligned}$$



蒸気圧の差

- T が上昇 → P が上昇
- T が上昇 → 今回 γ が減少

ΔP の大きさは非理想性とは言えない



活量係数の温度依存性

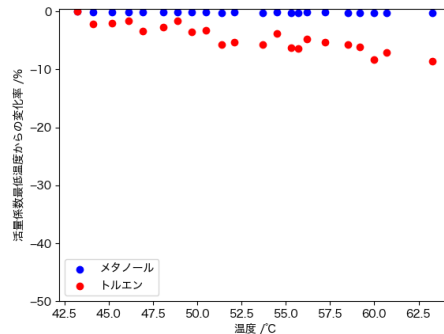
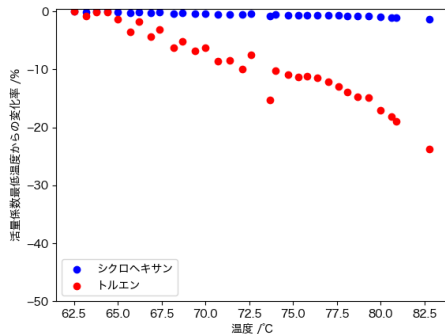
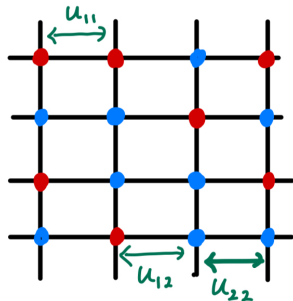


Figure: シクロヘキサン系の活量係数変化率

Figure: メタノール系の活量係数変化率

今回のデータは温度と負の相関がある

正則溶液 (Heitler による式)



モル分率は確率

$$U = 3 (Nu_{11}x_1^2 + Nu_{22}x_2^2 + 2Nu_{12}x_1x_2)$$

$$\Delta U = 6Nu_{12}x_1x_2$$

格子より $\Delta V = 0$

$$\Delta H = \Delta U = 6Nu_{12}x_1x_2$$

$6u_{12}$ を定数として

$$\Delta H = N\xi RTx_1x_2$$

$$\times \xi = \frac{6u_{12}}{RT}$$

算出方法





蒸気圧測定からの算出

定数の引用元によれば、Antoine 定数は蒸気圧測定による実験値から帰着されたものであるといい、それは関数の fitting によって求められる。

Table: Antoine の式の定数 B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O' Connell, The Properties of Gases and Liquids 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2000

物質	A	B	C
シクロヘキサン	6.8051	1182.77	220.618
メタノール	8.0779	1580.08	239.500
トルエン	6.9255	1327.62	217.625

参考文献

-  B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids 5th ed.*, McGraw-Hill, New York, **2000**.
-  M. Margules. Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. *Sitzungsberichte der Kaiserliche Akademie der Wissenschaften Wien Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse II* **1895**, 104, 1243–1278.
-  W. Heitler. Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen. *Annalen der Physik* **1926**, 385, 629–671.
-  P. Atkins, J. de Paula, アトキンス物理化学 (上) 第 10 版 *ed.*, 東京化学同人, **2017**.