

全圧法による無限希釈溶液における 活量係数の迅速測定

本 間 清 士*
平 沼 充 安**

A Rapid Method for the Determination of Activity Coefficient at Infinite Dilution from Total Pressure Measurements

Kiyoshi HONMA
Mitsuyasu HIRANUMA

要 旨

純溶媒とモル分率 Δx 既知の溶質を含む溶液の蒸気圧差 ΔP を 20 °C ないし 60 °C の温度範囲で測定する方法を案出し、 $\Delta P/\Delta x$ の値とその温度における純成分の蒸気圧から、アルコールを含む系の無限希釈における活量係数の値を決定した。

Synopsis

The method of measuring the difference ΔP between the vapor pressure of a pure solvent and the pressure of the solution in which the mole-fraction Δx of the solute is known in the temperature range 20–60 °C, is presented.

The activity coefficients at infinite dilution for the systems containing alcohols are determined from the value of $\Delta P/\Delta x$ and the vapor pressure of pure constituents on the given temperature.

1 ま え が き

化学において合成や分解などの多くは主に溶液の状態で行なわれ、又化学に関する多くの知見は溶液の状態で得られる。

しかし溶液は考慮しなければならない因子の複雑さ、たとえば分子間相互作用が気体にくらべてはるかに大きい事などの理由から、まだその理論が完全に解明されているとは言えない。

溶液の熱力学的性質は純液体の性質から推算できる事が望ましいが、すべての溶液について精度よく適用できる溶液論はまだ確立されていない。

最近、蒸留や抽出操作に必要な多成分系気液平衡ならびに液々平衡関係を、構成二成分系無限希釈活量係数より得られるパラメーターを用いて、化学装置設計に必要な精度で計算できる式が導き出された。したが

って必要な多成分系平衡関係を得るためには、構成二成分系の活量係数を迅速かつ容易に測定できる事が望ましい。

ここに挙げた方法は無限希釈活量係数の測定法の一例である。

2 基礎理論と仮定

大気圧近くの二成分系気液平衡関係は、次の式で表わされる。

$$P = P_1^0 \gamma_1 x_1 + P_2^0 \gamma_2 x_2 \quad \cdots (1)$$

ここで

P : 全圧

P_1^0, P_2^0 : (1), (2) 純成分のその温度における蒸気圧

γ_1, γ_2 : 液相における活量係数

x_1, x_2 : 液相の組成

成分(1)の無限希釈溶液を考えてみよう。

x_1 を Δx_1 と置き換えると

* 助手 工業化学科

** 教授 工業化学科

成分(2)は $x_2 = 1 - \Delta x_1$

これらの値を①の式に代入すると、

$$P = P_1^0 \gamma_1 \Delta x_1 + P_2^0 \gamma_2 (1 - \Delta x_1) \\ = P_2^0 \gamma_2 + (P_1^0 \gamma_1 - P_2^0 \gamma_2) \Delta x_1 \quad \dots \textcircled{2}$$

$\Delta x_1 \rightarrow 0$ のとき $\gamma_1 \rightarrow \gamma_1^0$, $\gamma_2 \rightarrow 1$

の関係をを用いると

$$\gamma_1^0 = \frac{1}{P_1^0} \left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{\Delta x_1 \rightarrow 0} + \frac{P_2^0}{P_1^0} \\ = \frac{P_2^0}{P_1^0} \left\{ 1 + \frac{1}{P_2^0} \left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{\Delta x_1 \rightarrow 0} \right\} \quad \dots \textcircled{3}$$

ここで dP は溶液と純液体の蒸気圧差である。③式
の対数を取ると

$$A = \log \gamma_1^0 = \log \left\{ 1 + \frac{1}{P_2^0} \left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{\Delta x_1 \rightarrow 0} \right\} + \log \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad \dots \textcircled{4}$$

同様に $B = \log \gamma_2^0$ は

$$B = \log \gamma_2^0 = \log \left\{ 1 + \frac{1}{P_1^0} \left(\frac{dP}{dx_2} \right) \right\} + \log \frac{P_1^0}{P_2^0} \quad \dots \textcircled{5}$$

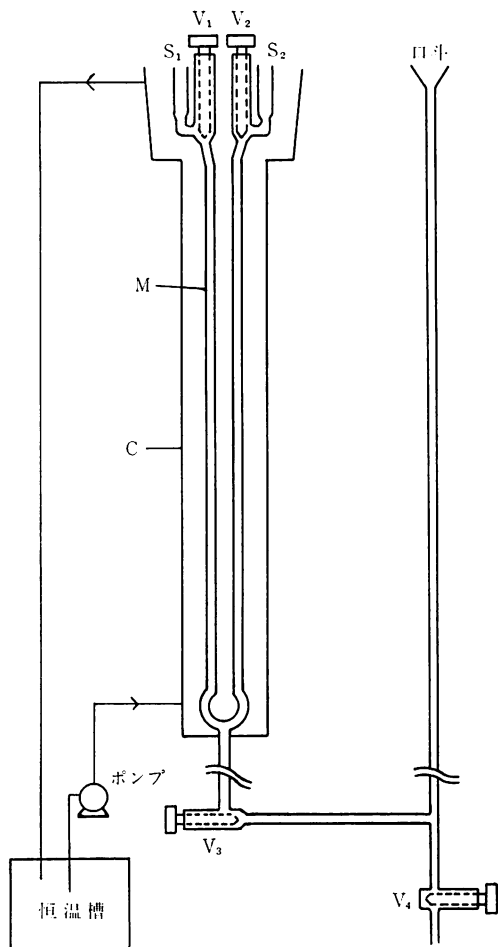


Fig 1 実験装置図

となる。

ここで dP/dx は本来、 Δx を濃度 0 にしたときの値である。これは微係数であるため実測値が数多く必要な事や、図式微分によって生じる誤差などを考え、この実験では十分希薄な溶質濃度 Δx のときの蒸気圧差 dP を Δx で除した値で近似した。(上記の式で、添字(1)は低沸点成分、添字(2)は高沸点成分を言う)

3 実験装置及び測定方法

実験装置の概略を Fig 1 に示す。

S_1, S_2 : 試料注入口

V_1, V_2, V_3, V_4 : ニードルバルブ (管外径 10 mm, バイレックスガラス)

M : マノメーター (管外径 10 mm, 全長 1 m)

C : 恒温外套 (アクリル製)

実験装置は所定の温度における純液体と、その純液体を溶媒とする希薄溶液の蒸気圧差を測定するものである。予め実験値の豊富な水の蒸気圧を測定し、文献値と比較して装置の信頼性を確認した。

実験操作方法是、先ず試料注入口のバルブ V_1, V_2 を開き、バルブ V_4 を閉じた後、十分乾燥した水銀を口斗より徐々に入れる。バルブ V_1, V_2 まで水銀が入ったなら試料ため S_1, S_2 の一方に純液体、他方に濃度既知の希薄溶液を入れ、 V_4 をわずかに開き水銀を徐々に抜き出す事により試料を装置内に導入する。

試料の一定量が U 字管内に入ったなら V_4 バルブを閉じ、 V_1, V_2 も閉じる。その後再び V_4 を開き、双方の蒸気圧が読み取れる位置まで水銀を抜いた後、 V_4 及び V_3 を閉じる。又同時に恒温槽より外套管に温水を循環させ、試料及び水銀を一定温度に保つ。平衡状態になったら U 字管の液柱差を読み取り、④又は⑤式より活量係数を計算する。

なお双方の試料に溶存している空気は相殺されるものとし、考慮していない。

本実験に使用した試料は

- 1) 試薬は市販の特級試薬をそのまま使用した。
- 2) 純液体と希釈溶液試料の蒸気圧差が、実験の精度上、10 mm Hg 以上の差圧が生ずる濃度とした。

今回この方法により実測した試料は、 C_1 から C_4 の直鎖のアルコールとベンゼン、トルエン、四塩化炭素、水系である。

4 実験結果と評価

無限希釈溶液における活量係数の計算例

例 溶質 メタノール(1)

溶媒 四塩化炭素(2)
 測定温度 20 °C
 試料濃度 $\Delta x=0.00441$ [モル分率]
 蒸気圧差 $\Delta P=15.54$ [mmHg]
 各成分の蒸気圧
 純液体の蒸気圧の計算は次式を用い、文献値
 より計算した。

$$\log P_i^0 = C_i - D_i / (t + 230)$$

$$P_1^0 = 95.50 [\text{mmHg}]$$

$$P_2^0 = 88.90 [\text{mmHg}]$$

低沸点成分が溶質なので④式より

$$A = \log \left(1 + \frac{1}{P_2^0} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x_1} \right) + \log \frac{P_2^0}{P_1^0}$$

$$= \log \left(1 + \frac{1}{88.90} \times \frac{15.54}{0.00441} \right) + \log \frac{88.90}{95.50}$$

$$= 1.578$$

Table 1 に溶質濃度と温度 20 °C から 60 °C の蒸気
 圧差の実測値, Table 2 に無限希釈活量係数の対数値
 $\log \gamma_i^0$ をまとめた。

Table 1 蒸気圧差 (ΔP) の実測値

		$\Delta P [\text{mmHg}] (P - P_i^0)$					
Solute	Solvent	Δx [モル分率]	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Benzene	Methanol	0.04627	11.0	18.0	28.0	40.8	58.8
"	Ethanol	0.01674	4.0	6.7	9.6	13.7	19.8
"	n-Propanol	0.01987	5.1	7.6	10.8	15.4	21.0
"	n-Butanol	0.01996	4.2	6.4	9.2	12.6	16.9
Methanol	Benzene	0.00528	9.0	12.0	16.1	20.9	27.5
Ethanol	"	0.00526	6.4	8.2	10.9	13.4	17.2
n-Propanol	"	0.06308	4.3	8.2	17.2	28.9	43.4
n-Butanol	"	0.06315	-1.5	-2.1	-2.8	-3.0	-3.4
Toluene	Methanol	0.05252	3.2	5.7	8.2	12.1	18.1
"	Ethanol	0.06061	5.7	8.0	11.5	15.4	21.3
"	n-Propanol	0.11377	7.1	11.4	17.0	24.2	34.0
"	n-Butanol	0.01582	1.3	2.1	3.3	4.8	6.5
Methanol	Toluene	0.01276	21.7	27.5	36.1	46.2	58.1
Ethanol	"	0.00544	9.0	10.8	13.7	16.7	21.1
n-Propanol	"	0.01139	1.7	2.3	3.9	5.8	9.0
n-Butanol	"	0.05906	2.7	4.4	7.8	12.8	19.7
Carbon tetrachloride	Methanol	0.04574	18.0	27.8	41.2	60.6	82.8
"	Ethanol	0.03148	9.1	13.1	19.4	27.3	37.1
"	n-Propanol	0.01903	5.1	7.4	9.8	14.3	19.2
"	n-Butanol	0.01947	5.1	7.1	9.6	13.1	17.0
Methanol	Carbon tetrachloride	0.00441	15.5	20.5	26.6	31.5	39.6
Ethanol	"	0.00372	4.6	6.9	9.8	13.6	17.1
n-Propanol	"	0.05555	9.3	15.1	24.3	36.8	52.3
n-Butanol	"	0.05230	2.9	6.5	11.1	18.0	27.3
Water	Methanol	0.03145	-1.4	-2.5	-4.2	-6.8	-9.5
"	Ethanol	0.04309	-1.6	-1.6	-1.5	-1.5	-1.0
"	n-Propanol	0.05472	1.6	2.9	4.9	7.9	12.3
"	n-Butanol	0.03277	1.1	2.0	3.7	6.7	10.0
Methanol	Water	0.00481	2.1	2.6	4.1	6.1	8.1
Ethanol	"	0.00427	1.0	1.7	2.9	5.1	8.7
n-Propanol	"	0.00359	4.0	6.0	7.7	10.3	15.5
n-Butanol	"	0.00284	0.6	1.0	2.7	5.7	10.1

Table 2 無限希釈活量係数 $\log \gamma_i^0$

Solute	Solvent	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	Literature
Benzene	Methanol	0.650	0.668	0.679	0.681	0.687	0.719 ^{*(3)} 0.8 ⁽⁴⁾
"	Ethanol	0.539	0.602	0.588	0.583	0.593	0.669 ^{*(3)} 0.669 ⁽⁵⁾
"	n-Propanol	0.573	0.538	0.513	0.504	0.488	
"	n-Butanol	0.457	0.444	0.421	0.392	0.366	
Methanol	Benzene	1.271	1.171	1.090	1.011	0.951	
Ethanol	"	1.491	1.348	1.237	1.115	1.023	0.796 ^{*(3)} 0.845 ⁽⁵⁾
n-Propanol	"	0.996	0.973	0.963	0.927	0.873	
n-Butanol	"	1.017	0.938	0.868	0.818	0.757	
Toluene	Methanol	0.849	0.864	0.850	0.845	0.846	0.871 ^{*(3)}
"	Ethanol	0.762	0.750	0.733	0.709	0.702	
"	n-Propanol	0.540	0.542	0.526	0.512	0.505	
"	n-Butanol	0.588	0.590	0.585	0.564	0.531	
Methanol	Toluene	1.257	1.133	1.041	0.954	0.875	
Ethanol	"	1.602	1.428	1.296	1.166	1.066	
n-Propanol	"	1.077	0.941	0.909	0.844	0.810	
n-Butanol	"	1.138	1.053	1.010	0.960	0.905	
Carbon tetrachloride	Methanol	0.740	0.743	0.733	0.750	0.740	0.77 ^{*(3)}
"	Ethanol	0.570	0.548	0.540	0.544	0.539	
"	n-Propanol	0.500	0.472	0.418	0.433	0.417	
"	n-Butanol	0.474	0.429	0.375	0.358	0.325	
Methanol	Carbon tetrachloride	1.578	1.473	1.376	1.257	1.177	
Ethanol	"	1.501	1.424	1.341	1.262	1.161	
n-Propanol	"	1.252	1.176	1.118	1.052	0.981	
n-Butanol	"	1.468	1.426	1.359	1.285	1.214	
Water	Methanol	0.461	0.408	0.380	0.322	0.335	
"	Ethanol	-0.497	0.084	0.237	0.292	0.333	
"	n-Propanol	0.396	0.402	0.407	0.395	0.392	
"	n-Butanol	0.331	0.345	0.369	0.370	0.386	
Methanol	Water	0.671	0.550	0.538	0.519	0.466	0.362 ^{*(3)}
Ethanol	"	0.787	0.760	0.754	0.771	0.794	0.764 ^{*(3)} 0.778 ⁽⁴⁾
n-Propanol	"	1.900	1.794	1.644	1.534	1.491	1.31 ^{*(3)}
n-Butanol	"	1.672	1.624	1.733	1.790	1.800	1.86 ^{*(3)}

* boiling point

Fig 2 から Fig 5 に縦軸に $\log \gamma_i^0$ 横軸に絶対温度の逆数 $1/T$ を取って、一部プロットすると図の様に $1/T$ に対しほぼ直線となる。

したがって次の関係式

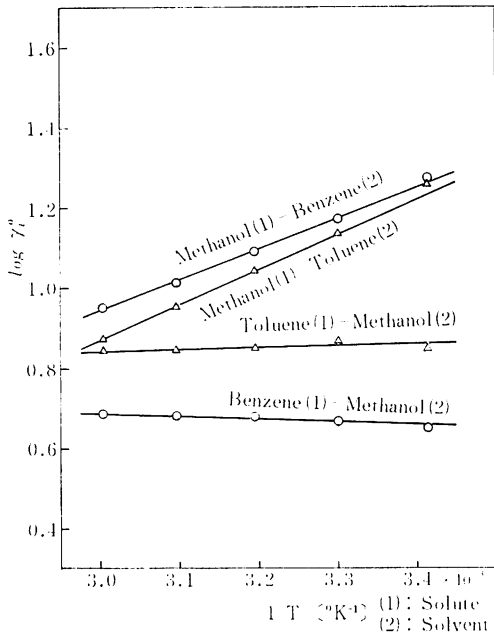
$$L_1^0 = 2.303R\{A_{T2} - A_{T1}\}/(1/T_2 - 1/T_1)$$

$$L_2^0 = 2.303R\{B_{T2} - B_{T1}\}/(1/T_2 - 1/T_1)$$

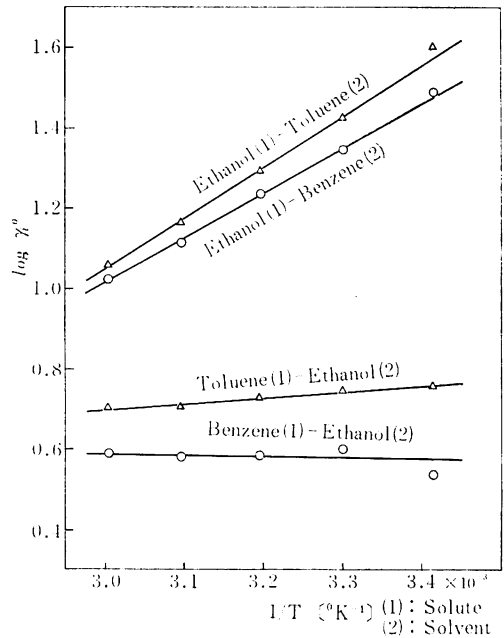
から微分混合熱 L_1^0 , L_2^0 が計算できる。

活量係数の温度変化より微分混合熱を精度よく推算することは一般的にいて困難であるが、ベンゼン、

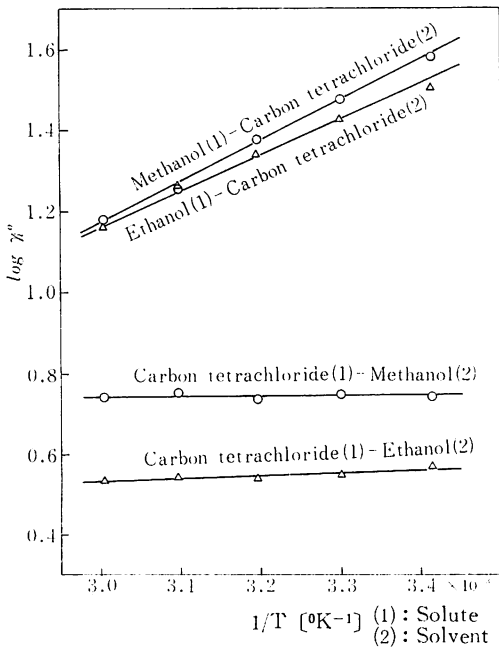
トルエン、四塩化炭素のような無極性溶媒中でのアルコールの微分混合熱は、アルコール中の水素結合切断によるものと考えられほぼ 1 モル当りの水素結合エネルギーに相当するものと考えられる。それ故アルコールを溶質とし、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素を溶媒とする系の微分混合熱を計算すると 2.5~6 Kcal/mol となり、以上のことを裏づけるものである。又この系についての一般的な傾向として、同一溶媒中ではアルコールの炭素数が増すと、微分混合熱が減少するという現象が見られた。

Fig 2 $\log \gamma_i^0 - 1/T$ 線図

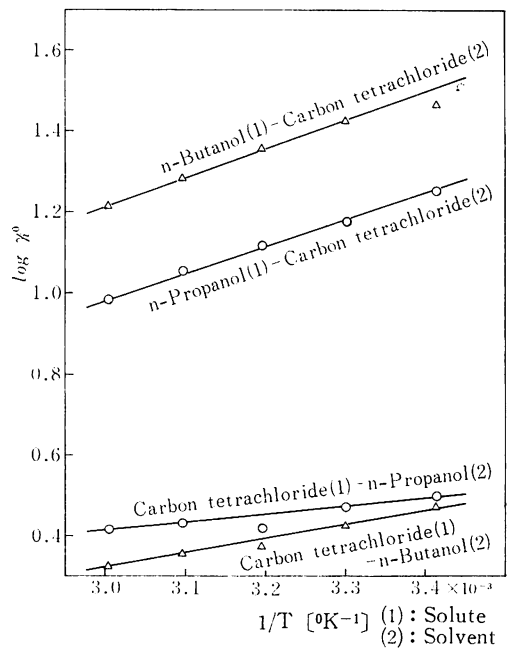
メタノール — ベンゼン, トルエン系

Fig 4 $\log \gamma_i^0 - 1/T$ 線図

メタノール, エタノール — 四塩化炭素系

Fig 3 $\log \gamma_i^0 - 1/T$ 線図

エタノール — ベンゼン, トルエン系

Fig 5 $\log \gamma_i^0 - 1/T$ 線図

n-プロパノール, n-ブタノール — 四塩化炭素系

逆にアルコールを溶媒とする系（水—アルコール系を除く）では、アルコールの炭素数が増加すると微分混合熱が増えるという結果が得られた。

5 ま と め

この方法は、ガスクロマトグラフによる方法、気液関係を実測する方法などに比べ、両成分（特に溶媒と

なる成分)が示す蒸気圧が比較的高い場合、次の諸点ですすめることができる。

- (1) 試量が少量でよいこと。
- (2) 迅速で容易なこと。
- (3) 温度を連続的に変えて測定できること。

[付記] この実験は宇都宮章(保土谷化学工業)、千徳秀克(大日本インキ化学工業)、中沢勉(富士紡績)の諸君の協力を得て行なわれた。

参 考 文 献

- (1) E. Halá, J. Pick, V. Fried and O. Vilím Vapour-Liquid Equilibrium (Pergaman Press, 1957)
- (2) 平沼充安・土田猛 化学工学協会第33年会研究発表講演要旨集
- (3) 平沼充安 化学工学 33, 200 (1969)
- (4) 化学便覧 丸善
- (5) 化学工学便覧 丸善

(昭和48年1月10日受理)