定圧における氣液平衡関係の熱力学*

永 廻 登**・平 田 光 穂**

定温における氣液平衡関係は古くから研究され、熱力學的に究明されているが、定壓における氣液平衡関係の熱力学はその重要性にもかゝらず最近に至るまで研究されなかつた。著者らの1人¹⁾はなほ経験的に定壓における氣液平衡関係の基礎式を導き、その中に含まれる常数を文献にある實測値によつて決定した。この報文では熱力學的にその基礎式を導き、その中に含まれる常数を他の物性常数から計算によつて求める方法を示そうと思う。なお以下において2成分系に對して得られる結論はそのまゝ多成分系に擴張できるものである。***

1. 基礎式の誘導

まず液相を考えると、自由エネルギー F' と Gibbs の化学ポテンシャル**** G_1', G_2' との間には次の関係式が成立つている。

$$F' = n_1 G_1' + n_2 G_2' \quad (1)$$

これを微分すれば

$$dF' = G_1' dn_1 + G_2' dn_2 + n_1 dG_1' + n_2 dG_2' \quad (2)$$

一方 F' を全圧 π を一定として微分すると

$$\begin{aligned} dF' &= \frac{\partial F'}{\partial T} dT + \frac{\partial F'}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial F'}{\partial n_2} dn_2 \\ &= \frac{\partial F'}{\partial T} dT + G_1' dn_1 + G_2' dn_2 \end{aligned} \quad (3)$$

(2) 式と (3) 式とから

$$n_1 dG_1' + n_2 dG_2' = \frac{\partial F'}{\partial T} dT = -S' dT \quad (4)$$

こゝで S' は液相のエントロピーである。

さて液相と氣相が平衡にある時は、それらの化学ポテンシャルは相等しい。即ち G_1'', G_2'' を氣相の化学ポテンシャルとして

$$G_1' = G_1'', \quad G_2' = G_2'' \quad (5)$$

今(4)式の微分記号は平衡状態を保ちつつ変化させた場合のものであるとすれば(4)(5)両式から次式が得られる。

$$n_1 dG_1'' + n_2 dG_2'' = -S' dT \quad (6)$$

こゝで氣相に、完全氣體の性質を假定すると

$$\left. \begin{aligned} G_1'' &= f_1(T) + RT \ln p_1 \\ G_2'' &= f_2(T) + RT \ln p_2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

こゝに f_1, f_2 は T のみの函数であり p_1, p_2 は分圧である。(7) 式を (6) 式に代入すると

$$\begin{aligned} &\left\{ n_1 \left(\frac{df_1}{dT} + R \ln p_1 \right) + n_2 \left(\frac{df_2}{dT} + R \ln p_2 \right) \right\} dT \\ &+ RT (n_1 d \ln p_1 + n_2 d \ln p_2) = -S' dT \end{aligned}$$

さらに $p_1 = \pi y, p_2 = \pi(1-y)$ なる関係を導入すれば

$$\begin{aligned} &\left\{ n_1 \left(\frac{df_1}{dT} + R \ln \pi + R \ln y \right) + n_2 \left(\frac{df_2}{dT} + R \ln \pi \right. \right. \\ &\left. \left. + R \ln(1-y) \right) \right\} dT + RT (n_1 d \ln y + n_2 d \ln(1-y)) \\ &= -S' dT \end{aligned} \quad (8)$$

次に

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_1}{dT} + R \ln \pi &= -S_{10}'' \\ \frac{df_2}{dT} + R \ln \pi &= -S_{20}'' \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

とおくと、 S_{10}'', S_{20}'' は氣相の状態における純成分のエントロピーとなることは、(7)式で p_1, p_2 のかわりに π を置き、それを微分したものと考えればあきらかである。

(8)式に(9)式を代入し両辺を $n_1 + n_2$ で割れば

$$\begin{aligned} &\{ x(-S_{10}'' + R \ln y) + (1-x)(-S_{20}'' \\ &+ R \ln(1-y)) \} dT + RT \{ x/y - (1-x)/(1-y) \} dy \\ &= -\frac{S'}{n_1 + n_2} dT = -s' dT \end{aligned} \quad (10)$$

さて液相のエントロピーは純成分のエントロピー S_{10}, S_{20} と次のごとき関係にある。すなわち

$$\begin{aligned} s' &= xS_{10}' + (1-x)S_{20}' - R \{ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \} + f(T, x) \end{aligned} \quad (11)$$

こゝで $-R \{ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \}$ は混合のエントロピーであり $f(T, x)$ は理想溶液からの偏倚を示す函数で、液相が理想溶液に近づけば0に近づく

(11) 式を (10) 式に代入し、さらに次の関係式

* 昭和26年7月20受理

** 東京工業大学

*** Othmer & Ricciardi 両氏よりの私信によれば岡氏も文献1)を検討した結果、本論文と全く同様な結論を得たとのことである。

**** 次のごとく定義される(ダッシュは液相を意味する)

$$G_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, \pi} \quad G_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, \pi}$$

$$\left. \begin{aligned} S_{10}'' - S_{10}' &= \frac{\lambda_1}{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{c_{p1} dT}{T} \\ S_{20}'' - S_{20}' &= \frac{\lambda_2}{T_2} + \int_{T_2}^T \frac{c_{p2} dT}{T} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

を代入すると(10)式は次のごとくなる。

$$\begin{aligned} RT \left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) dx &= \left(\frac{\lambda_1}{T_1} x + \frac{\lambda_2}{T_2} (1-x) \right) dT \\ &+ \left\{ x \int_{T_1}^T \frac{c_{p1} dT}{T} + (1-x) \int_{T_2}^T \frac{c_{p2} dT}{T} \right. \\ &\left. + R \left(x \ln \frac{x}{y} + (1-x) \ln \frac{1-x}{1-y} \right) - f(T, x) \right\} dT \quad (13) \end{aligned}$$

ここで T_1, T_2 は純成分の与えられた圧における沸点であり、 λ_1, λ_2 はその温度における純成分の蒸発潜熱である。

(13)式が基礎式であるがこのまゝでは複雑で実用性に乏しいので、簡単のために右辺を近似的に、

$$R \{ c_1' x + c_2' (1-x) \} dT$$

とおけば次式が得られる

$$\begin{aligned} \left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) \frac{dy}{dx} &= \frac{c_1' x + c_2' (1-x)}{T} \frac{dT}{dx} \\ &= \frac{C'}{T} \frac{dT}{dx} \quad (14) \end{aligned}$$

この式が十分な近似度をもっていることは、著者らの一人によつて実証された式¹⁾すなわち

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) \frac{dy}{dx} &= \frac{C \log T}{T} \frac{dT}{dx} \\ C &= c_1 x + c_2 (1-x) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

において $\log T$ の変化は T が絶対温度であるために非常に小さいものであつて

$$\left. \begin{aligned} c_1' &= c_1 \log T_1 \approx c_1 \log T \\ c_2' &= c_2 \log T_2 \approx c_2 \log T \end{aligned} \right\} \quad (16)'$$

とおくことによつて(14)式が得られることから、あきらかである。

Table 1

$$c \left(= \frac{\lambda}{RT \log T} \right)_{\text{data}}^{\diamond} \quad c_1) \quad (\text{from exptl.})$$

Acetone	4.4	4.4
Benzene	4.1	3.9
CS ₂	4.2	4.5
CCl ₄	4.1	4.1
Chloroform	4.2	4.1
Ethanol	5.3	5.2
Ethylendichloride	4.3	4.4
Methanol	5.0	5.4
Methyl ethyl ketone	4.2	3.9
n Propanol	5.2	5.0
Toluene	4.0	3.9
Water	5.2	5.2

◇ Calculated at 1 atm.

2. 常数の値の決定

(14)式の常数 c_1', c_2' は、 $x \rightarrow 0$ 又は $x \rightarrow 1$ の場合を考えると、いずれの場合にも(13)式の右辺の第2項が第1項に比較して無視できるようになるので、近似的に次のごとく計算により求めることができる。

$$\left. \begin{aligned} c_1' &= \lambda_1 / RT_1 \\ c_2' &= \lambda_2 / RT_2 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

これらの値が十分なる近似度をもっていることは、第1表に示された実測値より求めた値との比較からあきらかである。

3. Duhem の式

定温の熱力学の基礎式は次の Duhem の式であり*や
はり近似式であるが実験的に実証された式である。

$$\left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) \frac{dy}{dx} = - \frac{1}{\pi} \frac{d\pi}{dx} \quad (18)$$

この式の誘導は種々の熱力学の著書^{2,3)}にあるが、正しくないものもあるので、次に簡単に示しておく。

定温では(4)式に相当するものは

$$n_1 dG_1' + n_2 dG_2' = \frac{\partial F'}{\partial \pi} d\pi = V' d\pi \quad (19)$$

平衡では

$$n_1 dG_1' + n_2 dG_2' = V' d\pi \quad (20)$$

(7)式を代入し、 $n_1 + n_2$ で割ると

$$\begin{aligned} x d \ln p_1 + (1-x) d \ln p_2 \\ = \frac{V' d\pi}{RT(n_1 + n_2)} = \frac{v'}{RT} d\pi \quad (21) \end{aligned}$$

$p_1 = \pi y, p_2 = \pi(1-y)$ を代入すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) dy &= \left(\frac{v'}{RT} - \frac{1}{\pi} \right) d\pi \\ &= \left(\frac{v'}{RT} - \frac{v''}{RT} \right) d\pi \end{aligned}$$

v'' に比し v' は無視できるから、 v'/RT を省略すれば

$$\left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) dy = - \frac{v''}{RT} d\pi = - \frac{d\pi}{\pi}$$

使用記号

c_1, c_2, C : (15) 式にあらわれる常数

c_1', c_2', C' : (14) 式にあらわれる常数

c_{p1}, c_{p2} : 純成分の比熱

f_1, f_2 : (7) 式にあらわれる T のみの函数

$f(T, x)$: 理想溶液からの偏倚を示す函数

F : Gibbs の自由エネルギー

G_1, G_2 : 各成分の Gibbs の化学ポテンシャル

n_1, n_2 : 液相下の成分のモル数

* もとの形は $x d \ln p_1 + (1-x) d \ln p_2 = 0$ であるが変形すれば (18) 式のごとくなる。

p_1, p_2 : 分圧
 R : 気体恒数
 S, s : エントロピー
 S_{10}, S_{20} : 純成分のエントロピー
 T : 絶対温度
 T_1, T_2 : 純成分の与えられた圧における沸点
 v, V : 容積
 x : 液相中の1成分のモル分率
 y : 気相中の1成分のモル分率

λ : 蒸発潜熱
 λ_1, λ_2 : T_1, T_2 における純成分の蒸発潜熱
 π : 全圧
 ' は液相, " は気相

文 献

- 1) 平田 : 化学機械, 14, 65 (1950)
- 2) B. F. Dodge : "Chemical Engineering Thermodynamics," McGraw-Hill, New York (1944)
- 3) Lewis and Randall, "Thermodynamics," McGraw-Hill, (1923)

Thermodynamics of Vapor-Liquid Equilibria at Constant Pressure

Noboru Nagaseko* and Mitsuho Hirata*

A differential relation for vapor-liquid equilibria at constant pressure is derived thermodynamically as follows :

$$\left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) \frac{dy}{dx} = \frac{c_1'x + c_2'(1-x)}{T} \frac{dT}{dx}$$

where x : mole fraction of low boiling component in liquid

y : mole fraction of low boiling component in vapor

T : absolute temperature

c_1', c_2' : characteristic constants of components

The constants c_1' and c_2' are shown to be calculated approximately by the following equations :

$$c_1' = \lambda_1/RT_1 \quad \text{and} \quad c_2' = \lambda_2/RT_2$$

where λ_1, λ_2 : latent heat of vaporization of pure component

T_1, T_2 : boiling point of pure component

R : gas law constant

These constants are connected with the constants c_1 and c_2 , which were determined empirically in the other paper (M. Hirata, Chem. Engng. (Japan), 14, 65 (1950)), by the relations :

$$c_1' \rightleftharpoons c_1 \log T_1 \quad \text{and} \quad c_2' \rightleftharpoons c_2 \log T_2$$

These values are compared in Table 1 and are found to be in good agreement.

* Tokyo Institute of Technology

Duhem の 抗 議

上の報文の終りに Duhem の式についてのべたが、これが Duhem-Margules の式とも呼ばれていることは御承知のことと思う。これは Duhem と Margules とが夫々獨立に導き、Margules が Duhem の priority を認めたものである。これは1886年のことである。ところが大部な熱力学の教科書を van der Waals と共著でかいたの有名な Kohnstamm が1901年に Z. phys. Chem. に例の式は van der Waals によつて見出されたと書いたのである。それをよんで Duhem は直ちにその誤りを指摘した小文を同誌上に公けにし、自分がパリのアカデミーで発表したのよりも4年も遅れた1890年に van der Waals が同じ式をあつかっているのだから當然自分に priority があると抗議している。Duhem は科学史関係の仕事も数多く残した人であるから、科学史的立場からこのような抗議をなしたのであるがフランス人としてドイツに負けてなるものかという一種の愛國心の發露ともみることができよう。Pierre Maurice Marie Duhem という長い名をもつたこのフランスの物理學者は1861年にパリで生れ1916年に死んだ。(平田 光 穂)