会合溶液論による気液平衡*

片 山 俊**

はじめに

気液平衡関係を定量的に把握するためには気相の非理想性、液相の非理想性を知らねばならない。しかし、一般に低圧では、特別の場合を除けば平衡関係全体としての非理想性のほとんどは、液相のそれに起因すると考えてよい。

混合液の非理想性を van Laar 式あるいは Hildebrand-Scatchard 式のように、分子間力(分子間の物理的相互作用)の違いに基づくとする考えがあるが、これに対して、ここにとりあげる会合溶液論は、溶液の非理想性をその名の示すように、溶液中での分子間会合に起因するとするものである。

会合溶液論の源は古く、1908 年の Dolezalek の報文⁹⁾にまでさかのぼることができる。この化学論的に溶液の性質を説明しようという解析法によると、溶液の正の非理想性も、負の非理想性も簡単に説明できるという長所があるが、一方、会合性を全く考えることができないような分子よりなる系についても、液中での会合を考えなくてはならないという不合理を生じた。Dolezalek と同じ時代に活躍した van Laar は溶液の非理想性を物理的な分子間力の違いで説明する立場をとったため、この両研究者の間でかなりの論争が行なわれたようである。

一般に非理想性の非常に大きな溶液に対し、その非理想性の原因を物理的分子間力の違いのみで説明することは困難で、たとえ何らかの式で表わしえたとしても、式中の定数は物理的意味の乏しい経験定数として扱わざるをえなくなる。これに対し会合溶液論によると、このような大きな非理想性、あるいは異常な非理想性(たとえば活量係数の濃度依存性が大きく非対称であったり、極値を持っているなど)を分子間会合によって適切に説明できることが多い。また表現式中の定数にも物理化学的にはっきりとした意味を持たせることもでき、時には分光学的手法によって溶液中での会合の様子を調べたり、そ

の会合平衡定数を計算することも不可能ではない。

以上は主として会合溶液論の長所を述べたが、この理論も種々の短所を持っている。まず第一にあげられるのがその系に適した会合様式を的確に選定することである。分子の会合も化学反応の一種と考えられるから、反応の型式は多岐にわたり、一つの反応式に対して一つの表現式を組み立てねばならない。第二に考えられるのが連鎖反応も含めて種々の会合反応の共存である。一つの会合反応に対して一つの表現式および反応平衡定数を考えるならば、共存する反応の数に比例して必要とする関係式および平衡定数は増大し、何らかの大胆な仮定を用いない限り基本式が複雑になってしまう。最近の分光学的進歩によって、溶液中の会合分子の存在認定がしだいに可能になってきたことが、1950 年ごろから会合溶液論が再認識されてきた原因の一つと考えられる。また、最近の電子計算機の発達によって計算基礎式の複雑さがある程度許されるようになってきたことも、この理論の再認識に一役かっているといえるであろう。

会合溶液理論を取り扱っている成書としては Prigogine-Defay¹⁹⁾、藤代-黒岩⁷⁾、Hildebrand-Scott⁹⁾、Prausnitz¹⁸⁾ らのものがあげられる。ここではこれらの成書および学会誌の中から、この理論を理解する上で最も基礎的な考え方を述べたのち、代表的な文献ならびに最近の報告の一部について簡単に紹介する。昨年、筆者¹⁰⁾は会合溶液論による気液平衡についてここに述べると類似の解説を行なったことがあるので参照されたい。なお、Barker ら^{2,3)}の準結晶格子模型による取り扱い(分子の表面をさらに接触面の集りと考え、各接触面が互いに異なる相互作用力を持つものとして、各接触面対エネルギーの総和として系全体のエネルギーを考える)はこれから述べる会合理論とは異質なので、ここではとりあげていない。

1. 会合モデル

会合溶液理論を用いる場合、最も重要な点はその溶液

* 昭和48年8月6日受理

** Takashi Katayama (正会員) 大阪大学基礎工学部 化学工学科

図1 アルコール類の会合モデル

に適した会合モデルの選定であり、この選定を誤れば有用な結果はえられない。会合様式は溶液中の成分分子の化学構造より不完全ながら推定が可能であり、また時には分光学的手法によって認知することも可能である。会合の型式には大別して同種分子間会合 (Association) と異種分子間会合 (やはり Association という語が使われるが、Complex formation あるいは Solvation とも呼ばれる) がある。

A 分子の同種分子間会合 (自己会合ともいう) を式で示せば

となり、 n としては 2 以上のいずれの整数も考えられる。アルコール類 ($\text{R}-\text{OH}$) の自己会合について考えてみると、 $-\text{OH}$ 基に含まれる H が他の分子の O との間に水素結合をする図 1 のようなモデルが考えられるが、どの種のものが実在するか、また会合分子数 n はいくらか、については論議の多いところである。

異種分子間会合に対して、一般式は

で与えられる。古くよりよく知られている例としてはアセトン-クロロホルム、クロロホルム-エチルエーテルのように式 (2) において $n=m=1$ とした会合 (最近は異論もある) がある。

いま、溶液中に単分子として存在するとしたときの A 分子、B 分子のそれぞれの全モル数を n_A, n_B とし、この 2 成分系溶液が式 (1)、式 (2) で示されるような会合をしているときを考えると、収支の考えより

$$n_A = \sum_i i n_{A_i} + \sum_k \sum_l k n_{A_k B_l} \quad (3)$$

$$n_B = \sum_j j n_{B_j} + \sum_k \sum_l l n_{A_k B_l} \quad (4)$$

となり、この両式と後に定義する会合定数によって、溶液中の分子種分布が定まる。

2. 会合溶液理論

2・1 熱力学的基本関係¹⁹⁾

A, B 2 成分系 (以下すべて 2 成分系に限る) が溶液中で自己会合 A_i, B_j および異種分子間会合 $A_k B_l$ を形成している一般的な場合を考えてみると、会合分子と単分子は化学平衡の状態にあることから

$$\left. \begin{aligned} \mu_{A_i} &= i\mu_{A_1} \\ \mu_{B_j} &= j\mu_{B_1} \\ \mu_{A_k B_l} &= k\mu_{A_1} + l\mu_{B_1} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

が得られる。溶液全体の自由エネルギー G は各分子種に着目して表わせば

$$G = \sum_i n_{A_i} \mu_{A_i} + \sum_j n_{B_j} \mu_{B_j} + \sum_k \sum_l n_{A_k B_l} \mu_{A_k B_l} \quad (6)$$

となり、また巨視的に考えた A 分子、B 分子の化学ポテンシャル μ_A, μ_B を用いて書き表わすと

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (7)$$

となる。式 (2)~(7) を組合せてみれば

$$\left. \begin{aligned} \mu_A &= \mu_{A_1} \\ \mu_B &= \mu_{B_1} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

となる。すなわち、巨視的に考えた各成分の化学ポテンシャルは溶液中におけるその成分の単分子の化学ポテンシャルに等しいという重要な関係が得られる。そして、この関係は会合の様式やその複雑さには関係なく、熱力学的な平衡にさえあれば成立する。

2・2 理想会合溶液^{7,19)}

会合分子を新しい分子種とみなすとして、単体も含めた各分子種がどのような状態で溶液を形成していると考えるかで、異なった会合溶液理論が導かれる。各分子種の大きさの違いなどを一切無視して、各分子種は理想溶液を形成するとみなす最も簡単な取り扱いが、ここで述べる理想会合溶液である。

いま溶液中の A_i 分子種について化学ポテンシャル μ_{A_i} を考えてみると、理想溶液に対する一般の熱力学的関係より

$$\mu_{A_i} = \mu_{A_i}^* + RT \ln x_{A_i} \quad (9)$$

が成立する (R は気体定数, T は絶対温度)。ここで $\mu_{A_i}^*$ は A_i 分子種が純粋状態 (仮想状態になる) で存在したときの化学ポテンシャルであり、また、 x_{A_i} は溶液における A_i 分子種の実効モル分率で、次式で示される値である。

$$x_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{\sum_i n_{A_i} + \sum_j n_{B_j} + \sum_k \sum_l n_{A_k B_l}} \quad (10)$$

溶液中での巨視的にみた A 成分の対称基準方式による活量係数を γ_A で表わせば、 μ_A は純粋 A 成分の化学ポテンシャル μ_A^0 を用いて

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \gamma_A x_A \quad (11)$$

で示される。ここで x_A は普通に用いられている巨視的にみた場合の溶液中におけるA成分のモル分率である。式(9)を $i=1$ としてAの単分子種 A_1 に対する式とし、式(8)、(11)の関係を用いれば

$$\ln \gamma_A = \ln \frac{x_{A_1}}{x_A} + \frac{(\mu_{A_1}^* - \mu_A^0)}{RT} \quad (12)$$

がえられる。 $x_A \rightarrow 1$ のとき、すなわちA成分が純粋なときに、単分子として存在している実効モル分率 $x_{A_1}^0$ はある値 ($x_{A_1}^0 \leq 1$) をとり、定義よりこのとき $\gamma_A \rightarrow 1$ となるので、この関係を式(12)に代入すれば

$$\ln x_{A_1}^0 = - \frac{(\mu_{A_1}^* - \mu_A^0)}{RT} \quad (13)$$

が得られる。そして式(12)、(13)より

$$\gamma_A = \frac{1}{x_{A_1}^0} \cdot \frac{x_{A_1}}{x_A} \quad (14)$$

の関係が導かれる。

今まではA成分について述べてきたが、全く同様にし、B成分についても

$$\gamma_B = \frac{1}{x_{B_1}^0} \cdot \frac{x_{B_1}}{x_B} \quad (15)$$

の関係が導かれる。式(14)、(15)より判るように γ_A 、 γ_B の値は $x_{A_1}^0$ 、 x_{A_1}/x_A および $x_{B_1}^0$ 、 x_{B_1}/x_B の値が判れば求まるが、実際に計算するためには会合の様式と会合の強さを知る必要がある。

☆モデル 1. A成分の自己会合のみある場合 (会合様式不明、理想会合)

いまA成分のみに自己会合がある系 (たとえばアルコール(A)—パラフィン系炭化水素(B)のような系)、すなわち、溶液中には $A_1, A_2, \dots, A_n, \dots, B_1$ が存在する場合には $x_{A_1}^0$ は、 $x_{A_1}^0 < 1$ のある値を持ち、また $x_{A_1}^0 \leq x_{A_1}/x_A \leq 1$ の関係にあることから、全濃度範囲において $\gamma_A \geq 1$ の関係が成立する。そして $x_A \rightarrow 0$ ではA分子は単分子としてのみ存在することから、 $x_{A_1}/x_A \rightarrow 1$ となり、 $(\gamma_A)_{x_A \rightarrow 0} \rightarrow 1/x_{A_1}^0$ となる。B成分についても類似の考察ができ、全濃度範囲において $\gamma_B \geq 1$ の関係が成立することがわかる。すなわち、このモデルの溶液では常に Raoult 則より正の偏倚を示すことが定性的に求められる。しかしながら、 γ_i の値を定量的に求めるためには、会合の様式とその強さをはっきり知らねばならない。

☆モデル 2. A成分の自己会合のみある場合 (平衡定数一定の連続会合様式、理想溶液)¹⁸⁾

A分子はつぎつぎと限りなく鎖状に会合していけるもの (すなわち、溶液中には $A_1, A_2, \dots, A_n, \dots, B_1$ が存在する) とし、 $i-1$ 量体と i 量体との平衡定数を

$$K_{A_i}^{(x)} \equiv \frac{x_{A_i}}{x_{A_{i-1}} x_{A_1}} \quad (16)$$

図2 $A_1 + A_2 + \dots + A_n + \dots + B_1$ モデルの γ_i 対 x_A (理想会合溶液)¹⁸⁾

図3 $A_1 + B_1 + A_1 B_1$ モデルの γ_A 対 x_A (理想会合溶液)¹⁸⁾

で定義し、また各平衡定数は

$$K_{A_i}^{(x)} = K_{A_i}^{(x)} = \dots = K_{A_i}^{(x)} = \dots = K_A^{(x)} \quad (17)$$

で示されるように皆同じ値であると仮定できると、 γ_A は

$$\gamma_A = \frac{2(K_A^{(x)} + 1)}{1 + 2K_A^{(x)} x_A + (1 + 4K_A^{(x)} x_A x_B)^{1/2}} \quad (18)$$

となる。式(18)を $x_A \rightarrow 0$ において適用すると

$$\lim_{x_A \rightarrow 0} \gamma_A = 1 + K_A^{(x)} \quad (19)$$

の簡単な関係が得られる。一方 γ_B の値は

$$\gamma_B = \frac{2(K_A^{(x)} + 1)}{1 + 2K_A^{(x)} x_B + (1 + 4K_A^{(x)} x_A x_B)^{1/2}} \quad (20)$$

図4 $A_1 + A_2 + \dots + A_i + \dots + B_1$ モデルの γ_i 対 x_A (無熱会合溶液)

となる。図2は $K_A^{(x)}$ の値を変化させて計算した γ_A, γ_B の値を示したもので、図からも、また式(18), (20)からも判るように、この場合 γ_A と γ_B は $x_A = 0.5$ の軸に対して対称的な値を与える。

☆モデル 3. 異種分子間のみに1対1の会合がある場合 (理想溶液)¹⁸⁾

溶液中に A_1, B_1, A_1B_1 のみが存在するときで、この場合異種分子間会合定数 $K_{A_1B_1}^{(x)}$ を

$$K_{A_1B_1}^{(x)} \equiv \frac{x_{A_1B_1}}{x_{A_1}x_{B_1}} \quad (21)$$

と定義して計算を行なえば

$$\gamma_A = \frac{4 - k'}{2 - k'x_A + 2(1 - k'x_Ax_B)^{1/2}} \quad (22)$$

$$\gamma_B = \frac{4 - k'}{2 - k'x_B + 2(1 - k'x_Ax_B)^{1/2}} \quad (23)$$

ここで

$$k' \equiv \frac{4K_{A_1B_1}^{(x)}}{K_{A_1B_1}^{(x)} + 1} \quad (24)$$

となる。式(22)と式(23)の比較から判るように、このモデルでも γ_A, γ_B の値は $x_A = 0.5$ に対して対称である。 $K_{A_1B_1}^{(x)}$ を変化させて計算した γ_A 対 x_A の関係を示したのが図3で、全濃度範囲において Raoult 則より負の偏倚を与える。この種の会合を示すものとしてはアセトン-クロロホルム系(最近は異論もある)があり、Hildebrand ら⁹⁾の著書には計算値と実測値との比較が示されている。

* 無熱会合溶液 (Athermal associated mixture) は無熱溶液論の考えを会合溶液に適用したことから出てきた用語で、Kehiaian らの報文¹¹⁾にみられる。この溶液の混合熱が零ということではない。

2・3 無熱会合溶液^{13,21,12,18)}

前述の理想会合溶液の取り扱いでは分子の大きさの差異を無視してきた。しかし、特に会合分子が存在する場合には分子の大きさの差異を考えないわけにはいかない。そこで高分子溶液のように、大きさの異なる分子を含む系に特に有用な Flory-Huggins によって導かれた無熱溶液理論¹⁸⁾の適用が考えられる。この考えに従って、溶液中にはいろいろの会合分子種の存在をみとめ、この新しい会合分子種も含めて、各分子は無熱溶液を形成すると仮定したのが、ここでいう無熱会合溶液* である。この仮定に従って式を展開していくと式(14), (15)に対応する関係式として

$$\gamma_A = \frac{\phi_{A_1}}{\phi_{A_1}^0 x_A} \exp\left(\frac{\phi_{A_1}^0}{x_{A_1}^0} - \frac{\phi_{A_1}}{x_{A_1}}\right) \quad (25)$$

$$\gamma_B = \frac{\phi_{B_1}}{\phi_{B_1}^0 x_B} \exp\left(\frac{\phi_{B_1}^0}{x_{B_1}^0} - \frac{\phi_{B_1}}{x_{B_1}}\right) \quad (26)$$

が得られる¹²⁾。ここに ϕ_{A_1} は溶液中における A 分子の単量体の容積分率を表わし、 $\phi_{A_1}^0$ は A 分子が純粋な場合の ϕ_{A_1} の値である。理想会合溶液理論の場合と同様、会合様式と会合強さより単量体分率が求まれば式(25), (26)より γ_A, γ_B の値を知ることができる。

☆モデル 4. A 分子の自己会合のみある場合 (平衡定数一定の連続会合様式、無熱溶液)¹⁸⁾

会合様式はモデル2の場合と同じく A 成分のみが無限に鎖状会合しようと仮定する。無熱会合溶液理論を用いる場合に適切と思われる平衡定数としてつぎのようなものが考えられる。

$$K_{A_i}^{(c)} \equiv \frac{C_{A_i}}{C_{A_{i-1}}C_{A_1}} \quad (27)$$

ここで C_{A_i} は A_i 分子種のモル濃度 [mol/ml] である。いま v をモル容積 [ml/mol] とし

$$v_{A_i} = i v_{A_1} = i v_A \quad (28)$$

が成り立つとする。そして無次元の平衡定数 K_{A_i} を

$$K_{A_i} \equiv \frac{K_{A_i}^{(c)}}{v_A} \quad (29)$$

とすれば

$$K_{A_i} = \frac{\phi_{A_i}}{\phi_{A_{i-1}}\phi_{A_1}} \cdot \frac{i-1}{i} \quad (30)$$

の関係がある。いま

$$K_{A_2} = K_{A_3} = \dots = K_{A_i} = \dots = K_A = K_A^{(c)}/v_A \quad (31)$$

すなわち、式(29), (27)で定義された $K_{A_i}, K_{A_i}^{(c)}$ が i によらず一定で、それぞれ $K_A, K_A^{(c)}$ で与えられるとすると、このモデルを用いた場合の溶液中の分子種分布を計算することができ¹⁰⁾、式(25), (26)の基礎式を用いて γ_A, γ_B の値を知ることができる。その計算結果のみ示せば、

$$\ln \gamma_A = \ln \left(\phi_A + \frac{v_A}{v_B} \phi_B \right) + \ln \frac{1+2K_A+(1+4K_A)^{1/2}}{1+2K_A\phi_A+(1+4K_A\phi_A)^{1/2}} + \frac{2}{1+(1+4K_A)^{1/2}} - \frac{2\phi_A}{1+(1+4K_A\phi_A)^{1/2}} - \frac{v_A}{v_B} \phi_B \quad (32)$$

$$\ln \gamma_B = \ln \left(\phi_B + \frac{v_B}{v_A} \phi_A \right) + \phi_A - \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{2\phi_A}{1+(1+4K_A\phi_A)^{1/2}} \quad (33)$$

である。 $v_B/v_A=1$ の場合について、 γ_A, γ_B の値と x_A との関係プロットしたのが図4で、これと図2を比較すれば無熱会合溶液と理想会合溶液との差異がよくわかる。

3. 会合溶液理論を用いた気液平衡の研究

今までは会合性溶液に対する基礎的熱力学関係式と、会合モデルおよび会合平衡定数を定めた場合、会合性に起因する溶液の非理想性はいかに表わされるかを示した。しかし、実際の系に適用した最近の研究にはこのほかに物理的相互作用項をも加味して溶液の非理想性を表わすことが多く、また、会合性についても同種分子間と異種分子間会合が共存した系を扱ったものもみられる。これらの種々の違いの組合せを考えると判るように、会合溶液理論を用いた研究の種類は実に複雑多岐である。ここでは基礎的な注目されるべきと思われる報告についてのみ簡単な紹介を行なう。

☆Dolezalek^{5,6)}

会合溶液理論を用いて溶液の非理想性を示そうと試みた最初の研究である。アセトン-クロロフォルムなどの系について Raoult 則よりの負の偏倚も説明できた。しかし前にも述べたように、すべての非理想性を会合現象のみで解決しようとしたため不合理を生じた。

☆Redlich-Kister²⁰⁾

連続鎖状会合モデルをA成分に適用し、非会合のB成分との溶液について、理想会合溶液理論を用いた基本式(物理的相互作用項も含む)を導き、アルコール-炭化水素系の気液平衡データとの比較を行なった。

☆Kretschmer-Wiebe¹³⁾

現在でも最もよく引用される文献で、無熱会合溶液理論を用いている。基本的には過剰自由エネルギー g^E を化学的な部分と物理的な部分からなるとした(Kretschmerらの文献ではこの分離は明確ではない)。

$$g^E = g^E_{\text{chem.}} + g^E_{\text{phys.}} \quad (34)$$

そして $g^E_{\text{chem.}}$ に対しては無熱会合溶液理論を用い、A

成分の自己会合のみを考え、平衡定数は式(30)、(31)が成立する場合をとりあげた。すなわち γ_A, γ_B の化学的な部分は式(32)、(33)で与えられる($g^E_{\text{chem.}}$ はそれらの γ_i の値より求められる)。

これに対し、物理的相互作用項 $g^E_{\text{phys.}}$ には Hildebrand-Scatchard 式として知られている1パラメーター式

$$g^E_{\text{phys.}} = b\phi_A\phi_B(x_A v_A + x_B v_B) \quad (35)$$

を用いる。ここで b はパラメーターである。式(35)より $(\gamma_A)_{\text{phys.}}, (\gamma_B)_{\text{phys.}}$ は

$$\ln(\gamma_A)_{\text{phys.}} = b v_A \phi_B^2 / RT \quad (36)$$

$$\ln(\gamma_B)_{\text{phys.}} = b v_B \phi_A^2 / RT \quad (37)$$

で与えられる。したがって

$$\ln \gamma_i = \ln(\gamma_i)_{\text{chem.}} + \ln(\gamma_i)_{\text{phys.}} \quad (38)$$

として表わされ、自己会合のあるA成分の活量係数 γ_A は式(32)と式(36)の和として、また会合のないB成分について、 γ_B は式(33)と式(37)の和として得られることになる。これらの関係式中でのパラメーターは K_A と b であり、Kretschmer-Wiebe は5種類のアルコール-炭化水素系の気液平衡値に対して計算を行ない、これらのパラメーターの値を表示している。

☆Renon-Prausnitz^{21,18)}

式(34)に従って基本式を組み立てており、会合モデル、会合理論、物理的相互作用項 b の導入など、Kretschmer-Wiebe¹³⁾ と全く同じである。対象としたのも同じアルコール-炭化水素系溶液であるが、Renonらは解析にあたって混合熱データもあわせて考えに入れ重視した。混合熱に対する関係式は g^E の基本式が与えられれば熱力学関係式によって求めることができる。

K_A の温度変化は熱力学関係式によって水素結合エネルギー Δh_A^* にむすびつけられる。

Renonらは $K_A, \Delta h_A^*, b$ および db/dT の四つのパラメーターを用いてデータの解析を試みている。最近、このRenon-Prausnitzに類似の手法を用いた報告が長田ら¹⁵⁾、新田ら¹⁷⁾によって提出されている。

☆Wiebeら^{22,23)}

Wiebe-Bagley²²⁾ は同じくアルコール-炭化水素系を対象として無熱会合溶液理論を用いて解析を行なっている。ただし物理的相互作用項は用いていない($\ln(\gamma_i)_{\text{phys.}} = 0$)。また会合平衡定数としては

$$K_A^{(\phi)} \equiv \frac{\phi_{A_i}}{\phi_{A_{i-1}} \phi_{A_1}} \quad (39)$$

で与えられる $K_A^{(\phi)}$ を定義し、 $K_A^{(\phi)}$ を i に無関係に一定とした。式(39)の関係を用いて式(25)、(26)を変形すれば

$$\ln \gamma_A = - \left(1 + \frac{1}{K_A^{(\phi)}} \right) \ln \left(x_A + \frac{\rho}{1 + K_A^{(\phi)}} x_B \right) - \frac{x_B}{\rho x_B + x_A} + \frac{1}{K_A^{(\phi)}} \ln(x_A + \rho x_B) \quad (40)$$

$$\ln \gamma_B = - \left(1 - \frac{\rho}{K_A^{(\phi)}} \right) \ln \left(x_B + \frac{1}{\rho} x_A \right) + \frac{x_A}{\rho x_B + x_A} - \frac{\rho}{K_A^{(\phi)}} \ln \left(x_B + \frac{1 + K_A^{(\phi)}}{\rho} x_A \right) \quad (41)$$

が得られる。ここに $\rho = v_B/v_A$ である。しかし Wiehe らは ρ をモル容積の比としてではなく、その系に対するパラメーターとして取り扱い、各系に対して $K_A^{(\phi)}$, ρ の値を求めた。

Wiehe-Dorai-Rader-Chandrasekhar²³⁾ は後の報告において前報²²⁾ の拡張を試みている。拡張された式は 2 パラメーターの Flory-Huggins 式に同種分子および異種分子間の会合性を組合せたもので、アルコールと二つの非会合性溶媒よりなる 3 成分溶液に適用できる基礎式を出している。そしてこの式を 2 成分系、3 成分系気液平衡の計算に用いているがその詳細は原報を参照されたい。

☆Harris-Prausnitz⁸⁾

異種分子間会合があり、溶液中に A_1 , B_1 , A_1B_1 が存在する場合について取り扱っている。ここでは平衡定数として

$$K_{A_1B_1}^{(a)} \equiv \frac{a_{A_1B_1}}{a_{A_1}a_{B_1}} = \frac{\gamma_{A_1B_1}x_{A_1}x_{B_1}}{\gamma_{A_1}x_{A_1}\gamma_{B_1}x_{B_1}} \quad (42)$$

で示されるような、活量 a の比として与えられる異種分子間会合定数 $K_{A_1B_1}^{(a)}$ を用いている。そして式 (42) の右边に示された活量係数に対しては van Laar 式に Flory-Huggins の混合エントロピー項を加えた関係が成立するとした。Harris らはこれらの仮定にたつてアセチレンの各種有機溶媒への溶解度を相関し、良好な結果を得ている。

頼実ら²⁴⁾ は Harris らの解析法を頼実らが実測した加圧下におけるエチレンの各種溶媒への溶解度に適用し、よい相関をえている。

☆ A_1 , B_1 , A_1B_1 の共存モデル

同種分子の連続会合と異種分子間会合が共存する場合で、アルコールの自己会合とアルコールと溶媒分子との会合が存在する系によく用いられるモデルである。この場合同種分子間、異種分子間会合定数を必要とし、関係式はかなり複雑になってくる。前述の Kretschmer らの文献¹³⁾ にはこのモデルによる簡単な考察がなされており、最近では Chen ら¹⁴⁾、新田ら¹⁵⁾、長田^{14,15)} による報告があり、前出の Wiehe ら²³⁾ の文献中にも示されている。詳しくは原報を参照されたい。

☆Kehiaian¹¹⁾

Kehiaian とその協同研究者は、1963 年以来 30 編にわたる一連の会合溶液の熱力学に関する報文を発表しており、会合モデル、溶液理論などの違いによる各種の計算結果を与えている。しかしこれらは主として理論計算にのみ終始しており、実測値との比較はあまりみられない。

お わ り に

Dolezalek によって先鞭をつけられた会合溶液理論について、その最も基礎と思える理想会合溶液理論、無熱会合溶液理論を中心に、その理論的計算結果と応用を述べてきた。しかし、会合溶液理論は実に複雑多岐にわたって展開されてきており、ここでは数多い報告の一部を述べたに過ぎない。また、ここでは気液平衡を中心に考えたため、会合溶液の検討に重要な役割をはたす混合熱の検討や、液液平衡との関係、並びに分光学的データと熱力学的データとの比較などについては述べていない。

今まで会合溶液理論でとりあげられてきた物質としてはアルコール類をはじめとした非水物質であり、代表的会合性物質としてよく知られている水についての研究がみあたらないのは工学的立場からみて淋しく、今後の発展を期待したい。

引 用 文 献

- 1) Bagley, E.B. and S.-A. Chen: *J. Paint Technology*, **41**, 494 (1969)
- 2) Barker, J.A.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1526 (1952)
- 3) Barker, J.A. and F. Smith: *ibid.*, **22**, 375 (1954)
- 4) Chen, S.-A.: Sc.D. Dissertation, Washington Un'v., Saint Louis, Missouri (1969)
- 5) Dolezalek, F.: *Z. physik. Chem.*, **64**, 727 (1908)
- 6) Dolezalek, F. and A. Schulze: *ibid.*, **83**, 45 (1913)
- 7) 藤代亮一, 黒岩章見: “溶液の性質 I”, 東京化学同人, 東京 (1966)
- 8) Harris, H.G. and J.M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **8**, 180 (1969)
- 9) Hildebrand, J.H. and R.L. Scott: “The Solubility of Nonelectrolytes”, 3rd Ed., Dover Publications, Inc., New York (1964)
- 10) 片山 俊: 蒸留技術, **2**, No.3, 6 (1972)
- 11) Kehiaian, H., et al.: The series paper “Thermodynamics of Chemically Reacting Mixtures”, in *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, **1** (1963)-XXX (1973)
- 12) Kehiaian, H. and A. Treszczanowicz: *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, **14**, 891 (1966)
- 13) Kretschmer, C.B. and R. Wiebe: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1697 (1954)
- 14) 長田 勇: *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **252**, 305 (1973)
- 15) 長田, 太田, 内山: *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 54 (1973)
- 16) 新田, 片山: *J. Chem. Eng. Japan*, **6**, 1 (1973)
- 17) 新田, 片山: *ibid.*, **6**, 224 (1973)
- 18) Prausnitz, J.M.: “Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1969)
- 19) Prigogine, I. and R. Defay: “Chemical Thermodynamics” Chapter 26. Longmans Green, London (1960) [妹尾学(訳) “化学熱力学”, 26 章, みすず書房, 東京 (1966)]
- 20) Redlich, O. and A.T. Kister: *J. Chem. Phys.*, **15**, 849 (1947)
- 21) Renon, H. and J.M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 299; Errata, 1891 (1967)
- 22) Wiehe, I.A. and E.B. Bagley: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **6**, 209 (1967)
- 23) Wiehe, I.A., et al.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 901 (1971)
- 24) 頼実正弘ら: 化学工学協会岡山大会研究発表講演要旨集, p.25 (1972)