

Kirkwood-Buff 積分および関連パラメータからみた シクロヘキサン-ヘキサン, -テトラデカン, -1,2-ジクロロエタン, -アセトン, -2-プロパノール混合系の溶液構造

萩原克明*・中川徹夫

群馬大学教育学部理科教育講座

* 現在 群馬県立高崎東高等学校

(2004年9月22日受理)

Solution Structures of Cyclohexane -Hexane, -Tetradecane, -1,2-Dichloroethane, -Acetone, and -2-Propanol Binary Mixtures Through Kirkwood-Buff Integrals and Their Related Parameters

Katsuaki HAGIWARA, Tetsuo NAKAGAWA

Department of Science Education, Faculty of Education, Gunma University,

Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

(Accepted September 22, 2004)

Abstract

The Kirkwood-Buff (KB) integrals G_{ij} (i, j : cyclohexane or solvent) have been calculated for cyclohexane binary liquid mixtures over the whole concentration range at 298.15 K using the thermodynamic properties such as isothermal compressibilities, excess molar volumes, and excess molar Gibbs energies. Successively, their related parameters such as the KB integral differences from ideal solutions, concentration and density fluctuations, linear coefficients of preferential solvations, and excess numbers of molecules are estimated from the KB integrals. For the systems whose solvents are hydrocarbons such as hexane and tetradecane the KB integrals and their related parameters change monotonically with changing concentration, and their magnitudes are comparatively small. These facts suggest that van der Waals interaction is predominant and no specific interac-

tions exist in the cyclohexane-hydrocarbon systems. On the other hand, for the systems whose solvents have the polar atoms or groups such as -Cl, -CO, and, -OH namely, 1,2-dichloroethane, acetone, and 2-propanol, these values change drastically with changing concentration, and the maxima for G_{11} and G_{22} and the minima for G_{12} appear at certain concentrations. These phenomena are due to self-associations of respective components. In particular, for the systems whose solvents are ketones and alcohols, self-associations of respective components are more progressed. These results indicate that both the dipole-dipole attractive force between ketone molecules and the hydrogen bond between alcohol ones play an important role in the systems and these solvents prefer to associate themselves. Consequently, cyclohexane molecules also tend to collect together for lack of solvents around them.

1 緒言

シクロヘキサン (C_6H_{12}) は無極性溶媒として重要な物質で化学における様々な分野で用いられており、その物性にも興味をもたれている。他の物質との混合系においては、溶媒-溶媒間、溶媒-溶質間、あるいは溶質-溶質間の分子間相互作用や、熱力学的物性、および溶液構造について多くの研究がなされている。

二成分混合溶液の構造について議論する場合、その混合状態を定量的に表す指標として Kirkwood-Buff (KB) 積分や揺らぎがある¹⁾。KB 積分は分子間距離などの微視的な構造の情報と熱力学量などの巨視的な物理量を結びつけるもので、次式により定義されている²⁾。

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij}(r) - 1) 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

ここで、 r は成分 i, j 間の距離、 $g_{ij}(r)$ は i と j の分子間距離 r の増大とともに 1 に漸的に変化する部分動径分布関数である。

また、成分 i の濃度揺らぎ $N \langle (\Delta X_i)^2 \rangle$ 、密度揺らぎ $\langle (\Delta N)^2 \rangle / N$ 、および濃度揺らぎと密度揺らぎの相関 $\langle (\Delta N \Delta X_i) \rangle$ は、3 種類の KB 積分 G_{11} 、 G_{22} および G_{12} より算出可能である³⁾。さらに、KB 積分 G_{ij} の値を用いて、分子 j の周囲の分子 i の過剰分子数 n_{ij} や分子 j の周囲の分子 i の選択的溶媒和 δX_{ij} およびその一次係数 δ_{ij} を求めることにより、溶液や溶液内の分子構造を議論できる⁴⁾⁻¹⁴⁾。

KB 積分を求めるには光散乱実験、X 線小角散乱実験、および熱力学量より算出する方法がある。Ben-Naim は系の等温圧縮率 k_T 、成分 i の活量係数 γ_i (あるいは系の過剰モルギブズエネルギー G_m^E) および成分 i の部分モル体積 $V_{m,i}$ (あるいは系の過剰モル体積 V_m^E) などの熱力学量より KB 積分を求める方法を提示した⁴⁾。その後、この方法により求められた KB 積分の値を用いたアルコール水溶液の構造に関する研究が多くなされてきた⁷⁾⁻¹¹⁾。これらの報告の中で、X 線小角散乱実験の結果と熱力学量からの計算による KB 積分の値はよく一致することが示されている^{9),11)}。一方、二成分系無極性混合溶液に関しては、KB 積分から溶液構造を議論した報告は著者の知る限りあまり多

くない¹²⁾⁻¹⁴⁾.

中川はヘキサン-ヘキサン異性体二成分混合系の溶液構造について、KB 積分と揺らぎ、および選択的溶媒和の一次係数と過剰分子数による解析を行っている^{12),13)}. その中で、分子同士の会合状態を明らかにするとともに、二成分系無極性混合溶液において KB 理論を適用して溶液構造を議論することの重要性と、KB 積分より算出されるさまざまな指標の妥当性に言及している。

本研究では、シクロヘキサン二成分系混合溶液の構造について、溶液の濃度および溶媒の性質の違いによる分子間相互作用の観点から検討した。溶媒には、無極性溶媒としてヘキサン (C_6H_{14})、テトラデカン ($C_{14}H_{30}$)、極性溶媒として 1,2-ジクロロエタン ($C_2H_4Cl_2$)、カルボニル基を有するアセトン (CH_3COCH_3)、ヒドロキシル基を有する 2-プロパノール ($CH_3CH(OH)CH_3$) を用いた。系の温度は 298.15K とした。考察に適用する指標については中川の方法^{12),13)} に倣い、Shulgin-Ruckenstein による KB 積分の理想溶液からのずれ ΔG_{ij}^{SR} 、過剰分子数 Δn_{ij}^{SR} 、選択的溶媒和の一次係数 $\Delta \delta_i^{SR}$ および揺らぎを用いた。また、各成分の部分モル体積 $V_{m,i}$ 、系の過剰モル体積 V_m^E 、過剰モルエンタルピー H_m^E 、過剰モルエントロピー S_m^E などについても検討した。

2 理論

2.1 Kirkwood-Buff 積分

式(1)で与えられる KB 積分を熱力学量より求めるには、二成分混合系の場合次式により計算する方法が一般的である^{8),9)}。また、中川らによりこのようになることが確認されている¹⁵⁾。

$$G_{12} = G_{21} = RTk_T = \frac{V_{m,1}V_{m,2}}{V_m D} \quad (2)$$

$$G_{ii} = G_{12} + \frac{I}{x_i} \left(\frac{V_{m,i}}{D} - V_m \right) \quad i \neq j, i, j = 1, 2 \quad (3)$$

ただし、

$$D = x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right) + 1 \quad (4)$$

である。ここで k_T は溶液の等温圧縮率、 $V_{m,i}$ は成分 i の部分モル体積、 V_m は溶液の平均モル体積、 x_i は成分 i のモル分率、 T は絶対温度、 R は気体定数、 γ_i は成分 i の活量係数である。本報では成分 1 をシクロヘキサン、成分 2 を他の化合物とする。

2.2 KB 積分の理想溶液からのずれ

KB 積分の値は理想溶液においても零となることはなく一定の値を示す。Matteoli は実在溶液の KB 積分値と理想溶液の KB 積分値の差が溶液構造を議論する際の重要な指標になると考え、理想溶液の KB 積分値を定義した⁸⁾。さらに、Shulgin と Ruckenstein は成分分子そのものの体積の不変性に着目して Matteoli の定義を修正し、理想溶液の KB 積分値を次式のように定義した⁹⁾。

$$G_{12}^{\text{idSR}} = G_{21}^{\text{idSR}} = RTk_T = \frac{V_{m,1}V_{m,2}}{V_m} \quad (5)$$

$$G_{ij}^{\text{idSR}} = G_{12}^{\text{idSR}} + V_{m,j} - V_{m,i} \quad i \neq j, i, j = 1, 2 \quad (6)$$

ここで、 G_{ij}^{idSR} は Shulgin と Ruckenstein による理想溶液の KB 積分である。それゆえ、KB 積分の理想状態からのずれは、

$$\Delta G_{ij}^{\text{SR}} = G_{ij} = G_{ij}^{\text{idSR}} \quad (7)$$

となる。 $\Delta G_{ij}^{\text{SR}}$ は Shulgin と Ruckenstein による KB 積分の理想状態からのずれを意味する。

2.3 過剰分子数

Ben-Naim は、分子 j の周囲の分子 i の過剰分子数 n_{ij} を次式のように定義した⁴⁾。

$$n_{ij} = c_i G_{ij} \quad (8)$$

ここで、 c_i は分子 i の平均数密度である。

西川は式(8)の誤りを指摘し、 $i \neq j$ の場合には式(8)に 1 を加えた値が i 成分の密度揺らぎを、 $i = j$ の場合には式(8)が i 成分と j 成分の密度揺らぎの相関を表すとした¹⁾。本来の過剰分子数と区別するため中川は式(8)を Ben-Naim の過剰分子数と呼んだ¹³⁾。

Shulgin と Ruckenstein によって定義された KB 積分の理想溶液からのずれを考慮すると、式(8)は次のように修正される⁹⁾。

$$\Delta n_{ij}^{\text{SR}} = n_{ij} - n_{ij}^{\text{idSR}} = c_i \Delta G_{ij}^{\text{SR}} \quad (9)$$

ここで、 n_{ij}^{idSR} は Shulgin と Ruckenstein によって定義された理想溶液に関する分子 j の周囲の分子 i の過剰分子数、 $\Delta n_{ij}^{\text{SR}}$ は理想状態からのずれを考慮した過剰分子数である。

2.4 選択的溶媒和の一次係数

Ben-Naim は、分子 j の周囲の分子 i の選択的溶媒和 $\delta_{X_{ij}}$ を次式により定義した^{5),6)}。

$$\delta_{X_{12}} = X_{12} - X_1 = \frac{x_1 x_2 (G_{12} - G_{22})}{x_1 G_{12} + x_2 G_{22} + V_{cor}} \quad (10)$$

$$\delta_{X_{ii}} = X_{ii} - X_i = \frac{x_i x_j (G_{ii} - G_{ji})}{x_i G_{ii} + x_j G_{ji} + V_{cor}} \quad i \neq j, i, j = 1, 2 \quad (11)$$

ここで、 X_{ij} は分子 j の周囲の分子 i の局所的なモル分率であり、 V_{cor} は相関体積と呼ばれ、分子相関が認められる領域を意味している。Ben-Naim は、式(10)および式(11)を V_{cor} の逆数で展開し、それらの一次係数 δ_{ij} を次式で表現した⁵⁾。

$$\delta_{12} = x_1 x_2 (G_{12} - G_{22}) \quad (12)$$

$$\delta_{ii} = x_i x_j (G_{ii} - G_{ji}) \quad i \neq j, i, j = 1, 2 \quad (13)$$

ここで、式(12)と(13)の間には次の関係が成立する。

$$\delta_{ii} = -\delta_{ji} \quad i \neq j, i, j = 1, 2 \quad (14)$$

中川は KB 積分の理想溶液からのずれを考慮し、式(7)より、式(12)および式(13)を次のように修正

した¹³⁾。

$$\Delta\delta_{12}^{\text{SR}} = \delta_{12} - \delta_{12}^{\text{idSR}} = x_1x_2(\Delta G_{12}^{\text{SR}} - \Delta G_{22}^{\text{SR}}) \quad (15)$$

$$\Delta\delta_{ij}^{\text{SR}} = \delta_{ii} - \delta_{ii}^{\text{idSR}} = x_i x_j (\Delta G_{ii}^{\text{SR}} - \Delta G_{jj}^{\text{SR}}) \quad i \neq j, i, j = 1, 2 \quad (16)$$

ここで、 $\delta_{ij}^{\text{idSR}}$ は Shulgin と Ruckenstein によって定義された理想溶液に関する選択的溶媒和の一次係数である。さらに、式(15)と(16)との間には次の関係が成立する。

$$\Delta\delta_{ii}^{\text{SR}} = -\Delta\delta_{jj}^{\text{SR}} \quad i \neq j, i, j = 1, 2 \quad (17)$$

2.5 揺らぎ

西川は、3種類の KB 積分の値から揺らぎを求める式を次のように誘導した³⁾。

$$N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle = x_1 x_2 [1 + n x_1 x_2 (G_{11} + G_{22} - 2G_{12})] \quad (18)$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle / N = x_1^2 n G_{11} + x_2^2 n G_{22} + 2x_1 x_2 n G_{12} + 1 \quad (19)$$

$$\langle \Delta N \Delta x_1 \rangle = x_1 x_2 n [x_1 (G_{11} - G_{22}) - x_2 (G_{22} - G_{12})] \quad (20)$$

ここで、 $N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ は濃度揺らぎ、 $\langle (\Delta N)^2 \rangle / N$ は密度揺らぎ、 $\langle \Delta N \Delta x_1 \rangle$ は濃度揺らぎと密度揺らぎの相関を表し、 x_i は成分 i のモル分率、 n は溶液の平均数密度である。

3 データソースと計算方法

3.1 等温圧縮率

溶液の等温圧縮率 k_T は KB 積分の値に比べて極めて小さな値であるため、Shulgin らの方法に倣い次式のように純成分の等温圧縮率を容積分率で平均した近似値を用いた。

$$k_T = k_{T,1}^0 \varphi_1 + k_{T,2}^0 \varphi_2 = k_{T,1}^0 \varphi_1 + k_{T,2}^0 (1 - \varphi_1) \quad (21)$$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 V_{m,1}^0}{x_1 V_{m,1}^0 + x_2 V_{m,2}^0} \quad (22)$$

ここで、 $k_{T,i}^0$ は純成分の等温圧縮率、 $V_{m,i}^0$ は純成分 i のモル体積、 φ_i は容積分率である。

$k_{T,i}^0$ の値についてはテトラデカンは文献 16 より、2-プロパノールは文献 17 より、他の物質については文献 18 より引用した。これらの値を Table 1 に示す。

Table 1 Isothermal compressibilities $k_{T,i}^0$ and molar volumes $V_{m,i}^0$ at 298.15 K.

Compound	$k_{T,i}^0 / \text{GPa}^{-1}$	$V_{m,i}^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
cyclohexane	1.140	108.7	18
hexane	1.706	131.6	18
tetradecane	0.915	261.5	16
1,2-dichloroethane	0.816	79.4	18
acetone	1.324	74.0	18
2-propanol	0.796	76.9	17

3.2 平均モル体積と部分モル体積

二成分混合系では溶液の平均モル体積 V_m は一般に次式で表される.

$$V_m = x_1 V_{m,1}^0 + (1-x_1) V_{m,2}^0 + V_m^E \quad (23)$$

ここで, $V_{m,i}^0$ は純成分 i のモル体積, V_m^E は系の過剰モル体積である.

また中川は, 二成分混合系における各成分の部分モル体積 $V_{m,i}$ を対応する系の過剰モル体積 V_m^E の値から計算によって求めるために, 次式を誘導した¹⁹⁾.

$$V_{m,1} = V_{m,1}^0 + V_m^E + (1-x_1) \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (24)$$

$$V_{m,2} = V_{m,2}^0 + V_m^E - x_1 \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (25)$$

本研究では, $V_{m,i}^0$ の値はテトラデカン¹⁶⁾より, 2-プロパノール¹⁷⁾より, 他の物質については文献¹⁸⁾より引用した. これらの値を Table 1 に示す. V_m^E の値についてはシクロヘキサン-ヘキサンの系, アセトンの系²⁰⁾より, テトラデカンの系²¹⁾より, 1,2-ジクロロエタンの系²²⁾より, 2-プロパノールの系²³⁾より引用し, Redlich-Kister 式²⁴⁾

$$V_m^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^3 A_k (2x_1 - 1)^k = x_1 (1-x_1) \sum_{k=0}^3 A_k (2x_1 - 1)^k \quad (26)$$

にあうように係数 A_k を決定した. 結果を Table 2 に示す. 式(26)を式(23), 式(24)および式(25)に代入し V_m および $V_{m,i}$ を求めた.

Table 2 Fitting parameters A_k for Eq. (26)

Cosolvent	$A_k / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$				$\sigma^{1)} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
	A_0	A_1	A_2	A_3		
hexane	0.4691	0.3370	0.1198		2.2×10^{-3}	20
tetradecane	2.448	-1.204	0.682		0.013	21
1,2-dichloroethane	4.2462	-1.1368	0.1794	0.0789		22
acetone	4.482	0.054	0.741	0.430	0.4×10^{-3}	20
2-propanol	2.3274	0.5625	0.6371	0.6845		23

1) The symbol σ represents the standard deviation.

3.3 過剰モルギブズエネルギーと D 値

活量係数 γ_i と過剰モルギブズエネルギー G_m^E との間には次式の関係がある²⁵⁾.

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial n G_m^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_2} = \frac{1}{RT} \left[G_m^E + (1-x_1) \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} \right] \quad (27)$$

ここで, n は系の全物質質量, n_i は成分 i の物質質量である. 式(27)を式(4)に代入すると次式により, D 値が求められる.

$$D = \frac{x_1(1-x_1)}{RT} \left(\frac{\partial^2 G_m^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + 1 \quad (28)$$

G_m^E の値はシクロヘキサン-ヘキサンの系は文献 26 より, -テトラデカンの系は文献 27 より, -1, 2-シクロオエタンの系, および-アセトンの系は文献 28 より, -2-プロパノールの系は文献 17 より引用し, Redlich-Kister 式

$$G_m^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^3 B_k (2x_1 - 1)^k = x_1 (1 - x_1) \sum_{k=0}^3 B_k (2x_1 - 1)^k \quad (29)$$

にあうように係数 B_k を決定した. 結果を Table 3 に示す. 式(29)を式(28)に代入し D 値を求めた.

Table 3 Fitting parameters B_k for Eq. (29)

Cosolvent	$B_k / J \cdot \text{mol}^{-1}$				Ref.
	B_0	B_1	B_2	B_3	
hexane	296.3	79.69	56.51	-4.171	26
tetradecane	-473.9	-85.47	15.33	19.27	27
1,2-dichloroethane	3003	-204.2	-96.10	185.8	28
acetone	4314	-335.3	-334.6	-160.7	28
2-propanol	5100	546.6	768.5	0.0805	17

3.4 過剰モルエンタルピーと過剰モルエントロピー

過剰モルギブズエネルギー G_m^E と過剰モルエンタルピー H_m^E , および過剰モルエントロピー S_m^E の間には一般に次の関係が成り立つ.

$$G_m^E = H_m^E - TS_m^E \quad (30)$$

ここで T は絶対温度である.

H_m^E の値はシクロヘキサン-ヘキサンの系は文献 29 より, -テトラデカンの系は文献 27 より, -2-プロパノールの系は文献 23 より引用し, Redlich-Kister 式

$$H_m^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^3 C_k (2x_1 - 1)^k = x_1 (1 - x_1) \sum_{k=0}^3 C_k (2x_1 - 1)^k \quad (31)$$

にあうように係数 C_k を決定した. 結果を Table 4 に示す. 式(29)および式(31)で得られた値を式(30)に代入し, 過剰モルエントロピーと絶対温度の積 ($-TS_m^E$) の値を算出した.

Table 4 Fitting parameters C_k for Eq. (31)

Cosolvent	$C_k / J \cdot \text{mol}^{-1}$				Ref.
	C_0	C_1	C_2	C_3	
hexane	878.5	256.4			29
tetradecane	1747	610.7	402.9	273.3	27
2-propanol	3012	1018	525.9	457.3	23

なお本研究においては, k_T , V_m , $V_{m,i}$, および D 値についてシクロヘキサン混合溶液系の全濃度範囲にわたり, x_1 (シクロヘキサンのモル分率) を 0.01 間隔で算出した. そして, これらの値を用

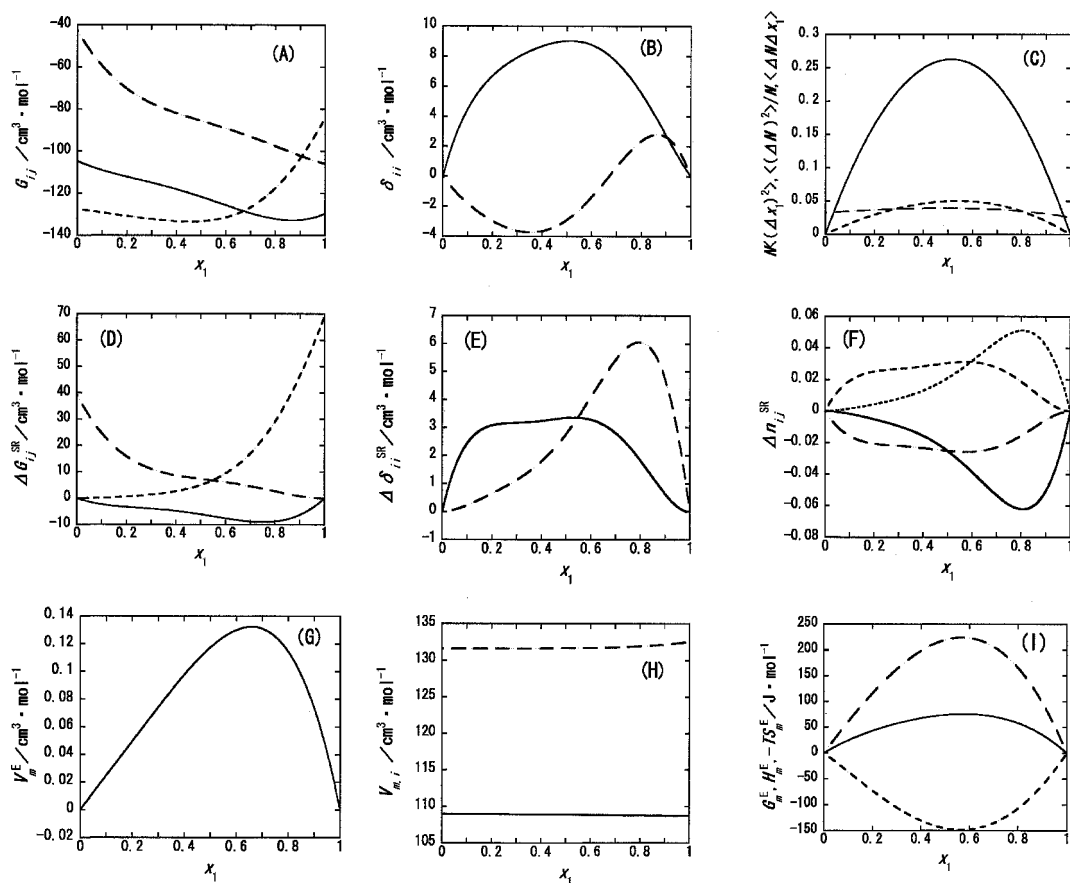


Fig. 1 The cyclohexane (1)— hexane (2) system at 298.15 K.

The symbol of x_1 is the mole fraction of cyclohexane.

- (A) The Kirkwood-Buff (KB) integrals G_{ij} . The solid, dashed, and broken lines mean G_{12} , G_{11} , and G_{22} , respectively.
- (B) The linear coefficients of preferential solvations δ_{ii} . The solid and dashed lines mean δ_{11} and δ_{22} , respectively.
- (C) Concentration ($N\langle(\Delta x_1)^2\rangle$) and density ($\langle(\Delta N)^2\rangle/N$) fluctuations and their cross correlations ($\langle(\Delta N\Delta x_1)\rangle$). The solid, dashed, and broken lines mean $N\langle(\Delta x_1)^2\rangle$, $\langle(\Delta N)^2\rangle/N$, and $\langle(\Delta N\Delta x_1)\rangle$, respectively.
- (D) The Kirkwood-Buff (KB) integral differences ΔG_{ij}^{SR} from ideal solution proposed by Shulgin and Ruckenstein. The solid, dashed, and broken lines mean ΔG_{12}^{SR} , ΔG_{11}^{SR} , and ΔG_{22}^{SR} , respectively.
- (E) The differences of the linear coefficients of preferential solvations $\Delta\delta_{ii}^{SR}$ from ideal solution proposed by Shulgin and Ruckenstein. The solid and dashed lines mean $\Delta\delta_{11}^{SR}$ and $\Delta\delta_{22}^{SR}$, respectively.
- (F) The differences of the excess numbers Δn_{ij}^{SR} from ideal solution proposed by Shulgin and Ruckenstein. The solid, dashed, broken, and dotted lines mean Δn_{12}^{SR} , Δn_{21}^{SR} , Δn_{11}^{SR} , and Δn_{22}^{SR} , respectively.
- (G) Excess molar volume (V_m^E).
- (H) Partial molar volumes of respective components ($V_{m,i}$). The solid and dashed lines mean cyclohexane and cosolvent, respectively.
- (I) Excess molar Gibbs energy (G_m^E), excess molar enthalpy (H_m^E), and excess molar entropy (multiplied by the absolute temperature) ($-TS_m^E$). The solid, dashed, and broken lines mean G_m^E , H_m^E , and $-TS_m^E$, respectively.

いて KB 積分, KB 積分の理想状態からのずれ ΔG_{ij}^{SR} , 過剰分子数 Δn_{ij}^{SR} , 選択的溶媒和の一次係数 $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ および各種揺らぎを求めた。

4 結果と考察

4.1 シクロヘキサン-ヘキサン系

Fig. 1(A)と(D)を比較すると, 両者の濃度変化の傾向は類似している。 G_{ij} が全濃度領域において負となっているのに対して, ΔG_{ij}^{SR} は全濃度領域で $\Delta G_{12}^{SR} < 0$ かつ $\Delta G_{11}^{SR}, \Delta G_{22}^{SR} > 0$ となっている。各絶対値は非常に小さいため, この系においては理想溶液からのずれを考慮し, ΔG_{ij}^{SR} から構造を議論するのがよいことがわかる。 $x_1 < 0.6$ では $\Delta G_{11}^{SR} > \Delta G_{22}^{SR}$, $x_1 > 0.6$ では $\Delta G_{11}^{SR} < \Delta G_{22}^{SR}$ となっている。これはシクロヘキサンの低濃度領域においてシクロヘキサン同士, および高濃度領域においてヘキサン同士が会合しやすいことを示している。また, 各絶対値は他の系と比較して最も小さくなっている。

Fig. 1(B)と(E)を比較すると, δ_{11} は全濃度領域で正, δ_{22} は $x_1 < 0.7$ で負, $x_1 > 0.7$ で正となっているのに対して, $\Delta \delta_{11}^{SR}$ と $\Delta \delta_{22}^{SR}$ はともに全濃度領域において正の値を示している。選択的溶媒和の一次係数についても理想溶液からのずれ $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ を指標とするのがよいことがわかる。(E)のグラフから, 全濃度領域にわたり同種分子の会合が起りやすいと言える。また, $\Delta \delta_{22}^{SR}$ は, $x_1 \approx 0.8$ で極大値を示している。

Fig. 1(C)を見ると, この系における濃度揺らぎ, 密度揺らぎ, および濃度揺らぎと密度揺らぎの相関は理想溶液のそれらと非常に近い値を示している。

Fig. 1(F)を見ると, 全濃度領域において各絶対値は非常に小さく, $\Delta n_{11}^{SR}, \Delta n_{22}^{SR} > 0$ かつ $\Delta n_{12}^{SR}, \Delta n_{21}^{SR} < 0$ となっている。これより溶質, 溶媒それぞれの分子の周りには, わずかながら同種の分子が過剰に存在していると考えられる。また, $x_1 \approx 0.8$ で Δn_{22}^{SR} が極大値, Δn_{12}^{SR} が極小値を示している。

Fig. 1(G)より, この系の V_m^E の値は, 全濃度領域において正で最大 $0.13 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と小さい値を示している。対称軸は $x_1 \approx 0.7$ に存在する。

Fig. 1(H)より, シクロヘキサンの部分モル体積は全濃度領域においてほとんど変化なく, ヘキサンの値は, ヘキサンが無限希釈に近づくにつれてわずかに大きくなっている。

以上の結果, この系の各値はいずれも理想溶液からのずれが小さく, 全濃度領域において理想溶液に非常に近い構造をしているものと考えられる。これは炭素数が同じで性質のよく似た無極性分子同士であり, 分子間の相互作用は, 主に分散力によるものと思われる。したがって, 各種揺らぎからはこの系における溶液構造の差を議論することは難しい。中川の報告^{12),13)} 同様, この系の構造を議論する指標についても ΔG_{ij}^{SR} , $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ および Δn_{ij}^{SR} が適当であると言える。 ΔG_{ij}^{SR} , $\Delta \delta_{ii}^{SR}$, Δn_{ij}^{SR} のグラフからは, この系において異種分子よりも同種分子の方がわずかながら会合しやすいことが支持される。特に $x_1 \approx 0.8$ において, ヘキサン分子同士の会合が進んでいると考えられる。さ

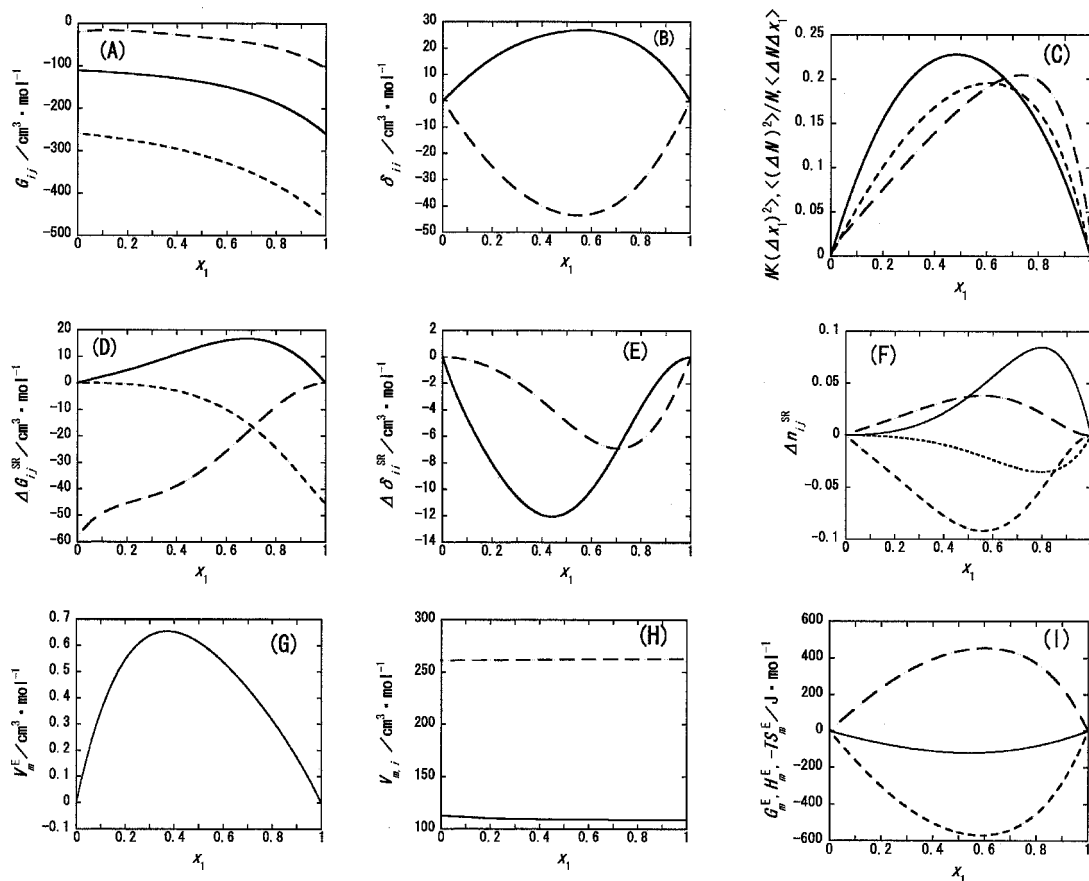


Fig. 2 The cyclohexane (1) — tetradecane (2) system at 298.15 K.
The symbols have the same meaning as in Fig. 1.

らに部分モル体積の結果からは、シクロヘキサン—ヘキサン分子間よりヘキサン—ヘキサン分子間の引力効果が強いいため、ヘキサンの無限希釈において、ヘキサンの分子容積が広がろうとしているものと思われる。

4.2 シクロヘキサン—テトラデカン系

Fig. 2 (A)と(D)を比較するとグラフの形状が異なっている。ヘキサンの系同様、この系においても理想溶液からのずれを考慮し、 ΔG_{ij}^{SR} から構造を議論するのがよいと言える。 ΔG_{ij}^{SR} の値は、全濃度領域において $\Delta G_{12}^{SR} > 0$ かつ ΔG_{11}^{SR} 、 $\Delta G_{22}^{SR} < 0$ となっており、 $x_1 \approx 0.7$ において ΔG_{12}^{SR} が極大値を示している。グラフの形はヘキサンの系と逆の傾向を示し、各絶対値は同程度となっている。

Fig. 2(B)と(E)を比較するとこれもグラフの形状が異なっているため、 $\Delta \delta_{ij}^{SR}$ から構造を議論する。全濃度領域において $\Delta \delta_{11}^{SR}$ 、 $\Delta \delta_{22}^{SR}$ ともに負、 $\Delta \delta_{11}^{SR}$ は $x_1 \approx 0.4$ で、 $\Delta \delta_{22}^{SR}$ は $x_1 \approx 0.7$ で極小値を示している。

Fig. 2(C)を見ると、この系における濃度揺らぎ、密度揺らぎ、および濃度揺らぎと密度揺らぎの

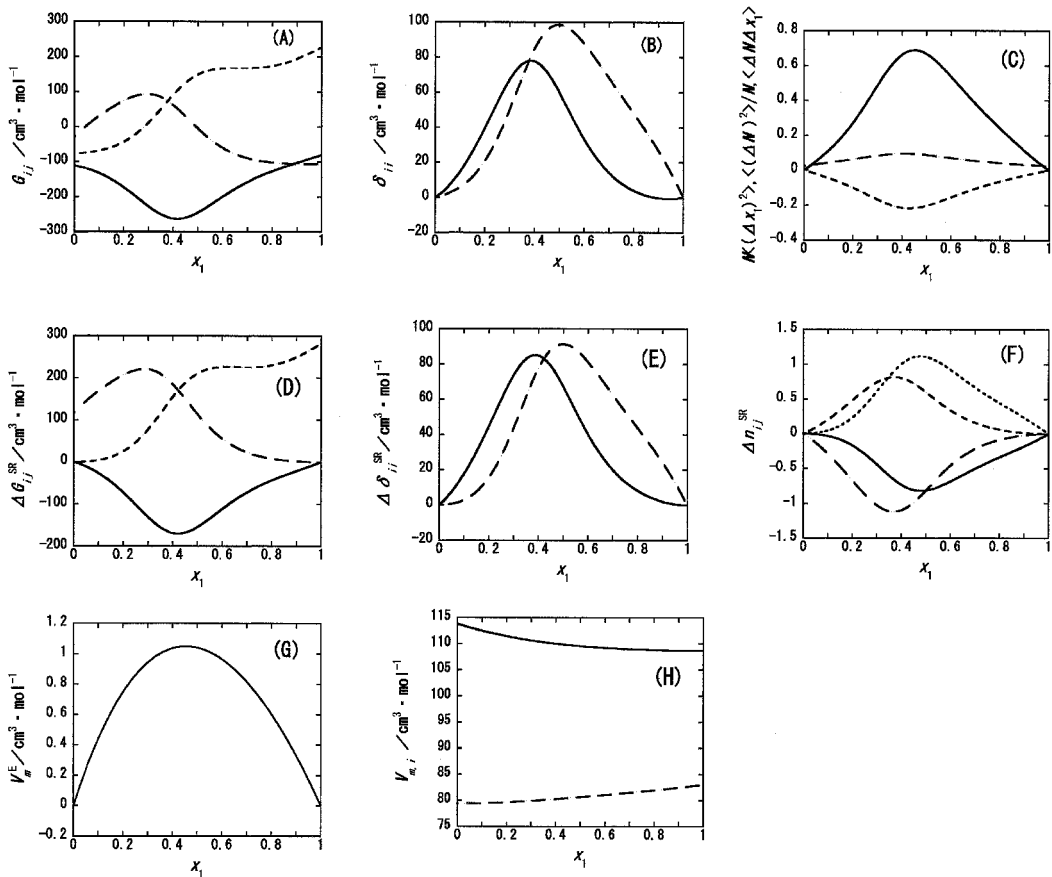


Fig. 3 The cyclohexane (1)–1,2-dichloroethane (2) system at 298.15 K.
The symbols have the same meaning as in Fig. 1.

相関は全体的にほぼ理想溶液に近い値となっている。密度ゆらぎが $x_1 \approx 0.7$ で、濃度揺らぎと密度揺らぎの相関は $x_1 \approx 0.6$ で大きくなっている。

Fig. 2(F)を見ると、全濃度領域において $\Delta n_{11}^{SR}, \Delta n_{22}^{SR} < 0$ かつ $\Delta n_{12}^{SR}, \Delta n_{21}^{SR} > 0$ となっている。また、 $x_1 \approx 0.6$ で Δn_{21}^{SR} が極大値、 Δn_{11}^{SR} が極小値を示し、この濃度でシクロヘキサン分子の周りのテトラデカン分子の数が多状態である。 $x_1 \approx 0.8$ では Δn_{12}^{SR} が極大、 Δn_{22}^{SR} が極小値を示しテトラデカン分子の周りのシクロヘキサン分子の数が多状態と言える。

Fig. 2(G)より、この系の V_m^E の値は全濃度領域において正で、最大 $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と小さい値を示している。対称軸は $x_1 \approx 0.4$ に存在している。

Fig. 2(H)より、シクロヘキサンおよびテトラデカンの部分モル体積は全濃度領域においてほとんど変化なく一定となっている。

Fig. 2(I)より、テトラデカンの系の全濃度領域で G_m^E の値は負となっており、エネルギー的に安定な系と言える。また、エンタルピーの効果よりエントロピーの効果の方がやや大きく寄与している。これは溶質と溶媒の分子の大きさが異なりランダムに混合しやすいためではないかと思われる。

以上の結果、各値はいずれも理想溶液からのずれが小さく、ヘキサンの系同様全濃度領域において理想溶液に非常に近い構造をしているものと考えられる。これはテトラデカンも無極性分子であり、分子間の相互作用は分散力が主となっているためと思われる。しかし、 ΔG_{ij}^{SR} 、 Δn_{ij}^{SR} 、 $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ のグラフからこの系においては同種分子よりも異種分子の方がわずかながら会合しやすいと解釈でき、特に $x_1 \approx 0.6$ から $x_1 \approx 0.7$ において異種分子の会合が進んでいると思われる。これはヘキサンの系とは逆の傾向であり、溶質分子と溶媒分子の形状や大きさの相違が影響しているのではないかとと思われる。

4.3 シクロヘキサン-1,2-ジクロロエタン系

Fig. 3(A)と(D)を比較すると各グラフの形状はよく似ている。しかし、値は ΔG_{ij}^{SR} の方が大きくなっているため、ヘキサンの系における比較の場合と同様、理想溶液からのずれを考慮する必要がある。ただし、ヘキサンの系より各絶対値が大きいことから、その影響は小さくなっていると言える。 ΔG_{ij}^{SR} のグラフより、全濃度領域で $\Delta G_{12}^{SR} < 0$ かつ ΔG_{11}^{SR} 、 $\Delta G_{22}^{SR} > 0$ となっている。 $x_1 \approx 0.3$ で ΔG_{11}^{SR} が極大値、 $x_1 \approx 0.4$ で ΔG_{12}^{SR} が極小値を示しており、 x_1 が0.3~0.5付近で特に同種分子が自己会合しやすいことを示している。各値はヘキサンの系と比較すると数倍~十倍程度となっている。

Fig. 3の(B)と(E)の比較においても、理想溶液からのずれについて同様の解釈ができる。 $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ のグラフは、全濃度領域において $\Delta \delta_{11}^{SR}$ 、 $\Delta \delta_{22}^{SR}$ ともに正の値を示している。また、 $\Delta \delta_{11}^{SR}$ が $x_1 \approx 0.4$ で、 $\Delta \delta_{22}^{SR}$ が $x_1 \approx 0.5$ で極大値を示している。各値はヘキサンの系と比較すると5倍~10倍程度大きくになっている。

Fig. 3の(C)を見ると、これらの系における濃度揺らぎはヘキサンの系と比較すると2倍程度大きく、 $x_1 \approx 0.5$ で最大となっている。

Fig. 3の(F)より、全濃度領域において Δn_{11}^{SR} 、 $\Delta n_{22}^{SR} > 0$ かつ Δn_{12}^{SR} 、 $\Delta n_{21}^{SR} < 0$ となっている。 $x_1 \approx 0.4$ で Δn_{11}^{SR} が極大値、 Δn_{21}^{SR} が極小値を示し、 $x_1 \approx 0.5$ で Δn_{22}^{SR} が極大値、 Δn_{12}^{SR} が極小値をそれぞれ示している。これらの結果は選択的溶媒和の一次係数の結果とよく対応している。また、各値はヘキサンの系と比較すると20倍程度大きくになっている。

Fig. 3の(G)を見ると、 V_m^E の値は全濃度領域において正であり、最大値は $1.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ で、ヘキサンの系と比較して大きな値を示している。対称軸は $x_1 \approx 0.5$ に存在する。

Fig. 3(H)より、部分モル体積は x_1 が0に近づくにつれシクロヘキサンの部分モル体積が増加、逆に x_1 が1に近づくにつれ1,2-ジクロロエタンの部分モル体積が増加しており、それぞれの分子の無限希釈時に分子の体積が増大している。

以上の結果より、これらの系における各絶対値は、ヘキサンの系と比較すると数倍から数十倍程度大きくことから、全体的に不均一さが増していると考えられる。特に $x_1 \approx 0.4$ で分子の会合が進むものと思われ、 ΔG_{ij}^{SR} 、 $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ 、 Δn_{ij}^{SR} の各グラフからも、この濃度において異種分子よりも同種分

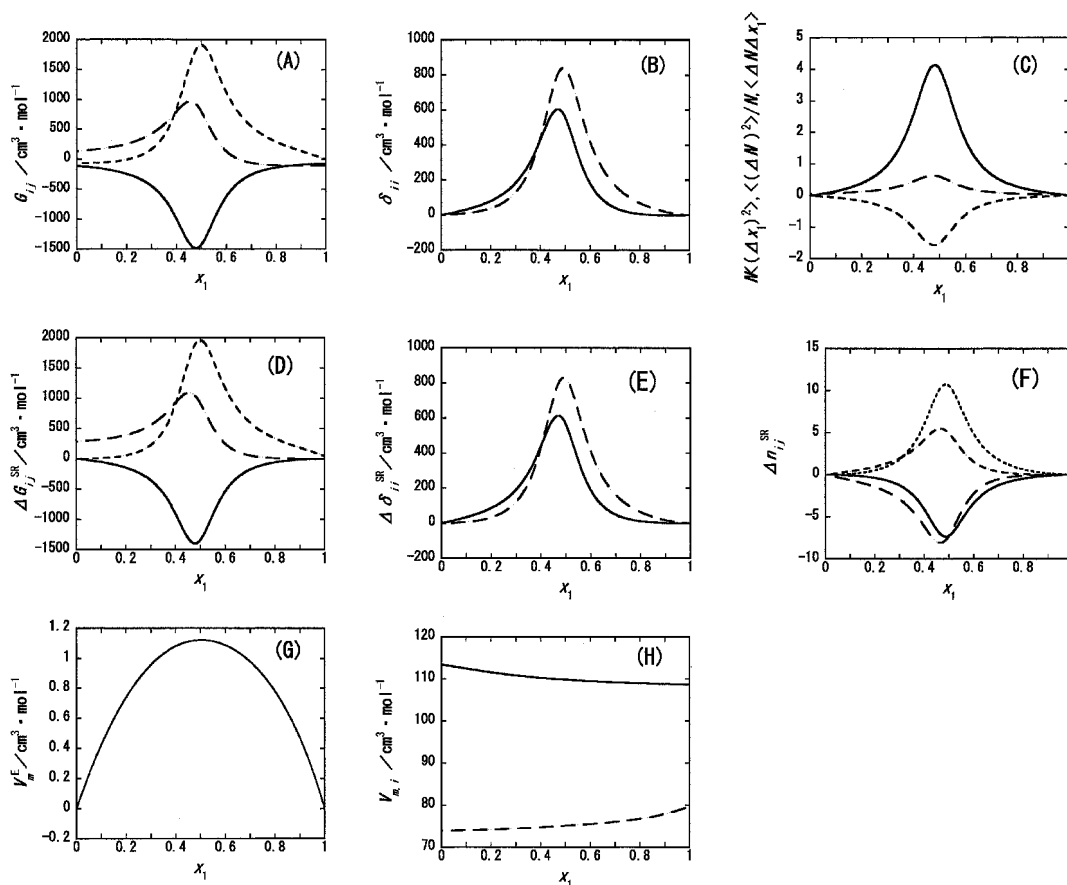


Fig. 4 The cyclohexane (1) — acetone (2) system at 298.15 K.
The symbols have the same meaning as in Fig. 1.

子の方が会合しやすいことが支持される。また、過剰モル体積の値から、これらの系はヘキサンの系やベンゼンの系より体積的に不安定化していると言える。さらに部分モル体積の値から、他の系と同様、異種分子より同種分子の引力効果が強いため、それぞれの分子の無限希釈において分子容積が広がろうとしているものと思われる。各絶対値がヘキサンの系より大きいのは、1,2-ジクロロエタン分子間の双極子—双極子相互作用による自己会合が考えられる。

4.4 シクロヘキサン—アセトン系

Fig. 4(A)と(D)のグラフは酷似している。これは G_{22} および ΔG_{22}^{SR} の最大値が非常に大きな値であり、理想溶液からのずれは影響しないためである。 ΔG_{ij}^{SR} のグラフより、全濃度領域において $\Delta G_{12}^{SR} < 0$ かつ ΔG_{11}^{SR} , $\Delta G_{22}^{SR} > 0$ となっている。また、 $x_1 \approx 0.5$ で ΔG_{11}^{SR} と ΔG_{22}^{SR} が極大値、 ΔG_{12}^{SR} が極小値を示している。各絶対値はヘキサン、1,2-ジクロロエタンの各系と比較すると1桁～2桁大きくなっている。2-プロパノールの系と比較した場合、 ΔG_{11}^{SR} は同程度であるのに対し、 ΔG_{22}^{SR} は4分の1程度となっている。また、 $x_1 \approx 0.4$ の範囲で $\Delta G_{11}^{SR} > \Delta G_{22}^{SR} > 0$ となっており、2-

プロパノールの系と類似した傾向を示している。

Fig.4(B)と(E)を比較すると、(A)と(D)の比較同様、酷似したグラフとなっている。全濃度領域において $\Delta\delta_{11}^{SR}$, $\Delta\delta_{22}^{SR}$ とともに正の値を示し、 $x_1 \approx 0.5$ で極大となっている。各値はヘキサンの系より2桁大きく、1,2-ジクロロエタンの各系より1桁大きな値を示している。また、2-プロパノールの系と比較した場合、 $\Delta\delta_{11}^{SR}$ は同程度であるのに対して $\Delta\delta_{22}^{SR}$ は4分の1程度となっている。

Fig. 4(C)を見ると、この系における濃度揺らぎ、密度揺らぎ、および濃度揺らぎと密度揺らぎの相関は $x_1 \approx 0.5$ でその絶対値が非常に大きくなっている。

Fig. 4(F)を見ると、全濃度領域において Δn_{11}^{SR} , $\Delta n_{22}^{SR} > 0$ かつ Δn_{12}^{SR} , $\Delta n_{21}^{SR} < 0$ となっている。また、 $x_1 \approx 0.5$ で Δn_{11}^{SR} , Δn_{22}^{SR} が極大値、 Δn_{21}^{SR} , Δn_{12}^{SR} が極小値を示している。2-プロパノールの系と比較して Δn_{11}^{SR} の値、すなわち溶質（シクロヘキサン）分子の周りの溶質分子の数はほぼ同じであるのに対して、 Δn_{22}^{SR} の値すなわち溶媒（アセトン）分子の周りの溶媒分子の数は3分の1程度となっている。また、各絶対値はヘキサン、1,2-ジクロロエタンの各系と比較すると1桁～2桁大きくなっている。

Fig. 4(G)より、 V_m^E の値は全濃度領域において正であり、最大値 $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と他の系と比較して大きな値を示している。対称軸は $x_1 \approx 0.5$ に存在している。

Fig. 4(H)より、部分モル体積は x_1 が0に近づくにつれシクロヘキサンの部分モル体積が増加、逆に x_1 が1に近づくにつれアセトンの部分モル体積が増加しており、それぞれの分子の無限希釈時に各分子の体積が増大している。

各結果より、この系において $x_1 \approx 0.5$ で同種分子、特に溶媒（アセトン）分子の自己会合が著しく進行していると考えられる。アセトン分子の双極子モーメントは $2.90 \text{ D}^{30)}$ と大きく、双極子-双極子相互作用がアセトン分子の自己会合に大きく影響しているものと思われる。また、全濃度領域において異種分子より同種分子の会合が優先するのは、アセトン分子の自己会合が著しいためそれに伴いシクロヘキサン分子も自己会合するのではないかと考えられる。

4.5 シクロヘキサン-2-プロパノール系

Fig. 5(A)と(D)を比較するとほとんど差異が見られない。これはアセトンの場合と同様に G_{22} および ΔG_{22}^{SR} の最大値が非常に大きな値であり、理想溶液からのずれが影響しないためである。 ΔG_{ij}^{SR} のグラフより、全濃度領域において $\Delta G_{12}^{SR} < 0$ かつ ΔG_{11}^{SR} , $\Delta G_{22}^{SR} > 0$ となっており、 $x_1 \approx 0.7$ で ΔG_{11}^{SR} , ΔG_{22}^{SR} が極大値、 ΔG_{12}^{SR} が極小値を示している。また、 $x_1 \approx 0.4$ の範囲で $\Delta G_{11}^{SR} > \Delta G_{22}^{SR} > 0$ となっている。各絶対値はヘキサン、1,2-ジクロロエタンの各系と比較すると2桁大きくなっている。アセトンの系との比較では、 ΔG_{11}^{SR} の値はほぼ同じであるのに対し、 ΔG_{22}^{SR} は約4倍となっている。

Fig. 5(B)と(E)を比較すると、これも(A)と(D)の比較同様、差異が見られない。 $\Delta\delta_{ii}^{SR}$ のグラフは、全濃度領域において $\Delta\delta_{11}^{SR}$, $\Delta\delta_{22}^{SR}$ とともに正、 $x_1 \approx 0.7$ で極大値を示している。各値はヘキサン、ベン

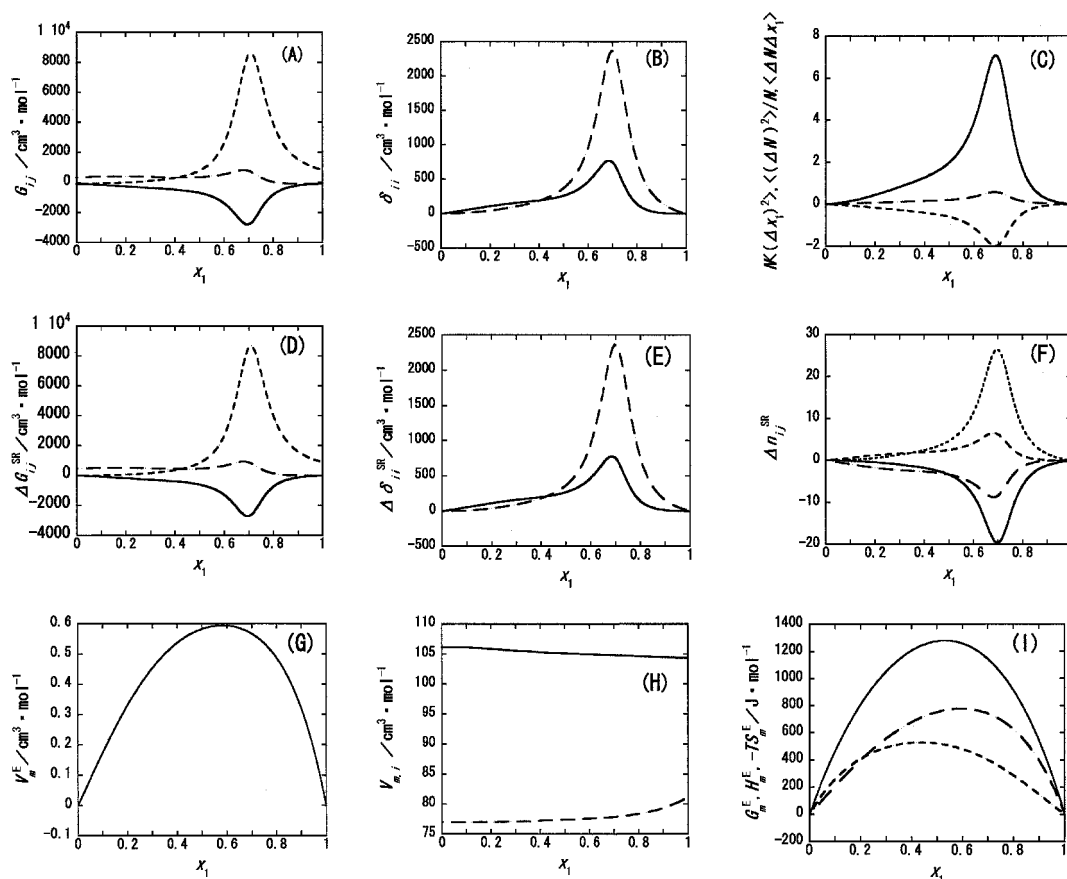


Fig. 5 The cyclohexane (1) — 2-propanol (2) system at 298.15 K.
The symbols have the same meaning as in Fig. 1.

ゼン, 1,2-ジクロロエタンの各系と比較すると2桁~3桁大きい。アセトンの系と比較すると $\Delta\delta_{11}^{SR}$ は同程度であるのに対して, $\Delta\delta_{22}^{SR}$ は約3倍となっている。

Fig. 5(C)を見ると, この系における濃度揺らぎ, 密度揺らぎ, および濃度揺らぎと密度揺らぎの相関は $x_1 \approx 0.7$ で各絶対値が非常に大きくなっている。

Fig. 5(F)より, 全濃度領域において $\Delta n_{11}^{SR}, \Delta n_{22}^{SR} > 0$ かつ $\Delta n_{12}^{SR}, \Delta n_{21}^{SR} < 0$ となっており, $x_1 \approx 0.7$ で $\Delta n_{11}^{SR}, \Delta n_{22}^{SR}$ が極大値, $\Delta n_{21}^{SR}, \Delta n_{12}^{SR}$ が極小値を示している。これらの絶対値もヘキサン, 1,2-ジクロロエタンの各系より2桁~3桁大きくなっている。アセトンの系と比較すると Δn_{11}^{SR} はほぼ同じであるのに対して, Δn_{22}^{SR} はおおよそ2倍程度大きな値を示している。

Fig. 5(G)より, V_m^E の値は全濃度領域において正で最大値 $0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と比較的小さい値となっている。対称軸は $x_1 \approx 0.6$ に存在している。

Fig. 5(H)より, x_1 が0に近づくにつれシクロヘキサンの部分モル体積が増加, 逆に x_1 が1に近づくにつれ2-プロパノールの部分モル体積が増加しており, それぞれの無限希釈時において分子の体積が増大する傾向にある。

Fig. 5(I)より、2-プロパノールの系の過剰モルギブズエネルギーに対しては $x_1 > 0.2$ の濃度領域でエンタルピーの効果がエントロピーの効果より大きく寄与している。

各結果より、この系において $x_1 \approx 0.7$ で同種分子、特に溶媒(2-プロパノール)分子が著しく自己会合していることが示されている。各絶対値は他の系よりも非常に大きく、この濃度において相分離に近い状態となっているものと思われる。これは2-プロパノール分子間の水素結合や双極子-双極子相互作用により、自己会合が強められているためではないかと考えられる。 ΔG_{ij}^{SR} 、 $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ および Δn_{ij}^{SR} の各絶対値を同じ炭素数のアセトンの系と比較すると、溶質であるシクロヘキサン分子同士の会合は同程度であるのに対して、溶媒である2-プロパノール分子同士の会合は、アセトン分子同士の会合の数倍程度と考えられる。このことから、2-プロパノール分子間の相互作用はアセトン分子間の相互作用に比べかなり強いと言える。また、全濃度領域において異種分子より同種分子の会合が優先し、 $x_1 < 0.4$ の範囲で $\Delta G_{11}^{SR} > \Delta G_{22}^{SR} > 0$ となっているのも、2-プロパノール分子の自己会合が極端に進行していることに伴いシクロヘキサン分子同士も会合するためではないかと思われる。

5 結論

シクロヘキサンの二成分混合系における、等温圧縮率、系の過剰モルギブズエネルギー G_m^E および系の過剰モル体積 V_m^E などの熱力学量から、KB積分 G_{ij} と、ShulginとRuckensteinによるKB積分の理想溶液からのずれ ΔG_{ij}^{SR} 、過剰分子数 Δn_{ij}^{SR} 、選択的溶媒和の一次係数 $\Delta \delta_{ii}^{SR}$ および揺らぎを全濃度範囲にわたり算出した。これらの指標をもとに溶液構造や分子間相互作用について検討したところ、溶媒が無極性のヘキサンおよびテトラデカンの場合はいずれも理想溶液に近い構造であることがわかった。また、シクロヘキサンと炭素数の同じヘキサンの系では同種分子がわずかながら会合しやすく、炭素数の大きいテトラデカンの系では異種分子の方が会合しやすいことも明らかとなった。一方、溶媒に極性があると各指標の絶対値の理想溶液からのずれは大きくなる。これらの系の構造はある濃度において不均一さが増し、溶媒の官能基の違いにより溶液構造が異なることがわかった。溶媒が1,2-ジクロロエタンやアセトンの場合は、溶媒分子の双極子-双極子相互作用により、また、2-プロパノールの場合はさらに水素結合により溶媒分子の自己会合が著しく進行する。その結果として、シクロヘキサン系の自己会合も進行することが明らかとなった。

参考文献

- 1) 西川恵子, 化学総説 日本化学会編, 学会出版センター, **25**, 63 (1995).
- 2) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **19**, 774 (1951).
- 3) K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 50 (1986).
- 4) A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4884 (1977).
- 5) A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3809 (1986).

- 6) A. Ben-Naim, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 25 (1990).
- 7) E. Matteoli and L. Lepori, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2856 (1984).
- 8) E. Matteoli, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9800 (1997).
- 9) I. Shulgin and E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2496 (1999).
- 10) Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2975 (1999).
- 11) 中川徹夫, 日本化学会誌, **3**, 301 (2002).
- 12) 中川徹夫, 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **50**, 145 (2002).
- 13) 中川徹夫, 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **51**, 103 (2003).
- 14) A. Guha and D. Mukherjee, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 609 (1995).
- 15) T. Nakagawa and M. Umemura, *Sci. Rep. Fac. Educ., Gunma Univ.*, **52**, 123 (2004).
- 16) L. D. Mansker, A. C. Criser, A. Jangkamolkulchai and K. D. Luks, *Chem. Eng. Comm.*, **57**, 87 (1987).
- 17) V. Gupta, S. Maken, K. C. Kalra, and K. C. Singh, *Fluid Phase Equilib.*, **120**, 195 (1996).
- 18) Y. Marcus, "The Properties of Solvents," John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 19) T. Nakagawa, *J. Sci. Educ. Jpn.*, **24**, 179 (2000).
- 20) Y. P. Handa, G. C. Benson, *Fluid Phase Equilib.*, **3**, 185 (1979).
- 21) T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, and M. I. Aralaguppi, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 526 (1996).
- 22) M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1937 (1982).
- 23) K. C. Singh, K. C. Kalra, S. Maken and V. Gupta, *Fluid Phase Equilib.*, **123**, 271 (1996).
- 24) O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
- 25) 小島和夫, 「かいせつ化学熱力学」, 培風館 (2001).
- 26) M. L. Martin and J. C. Youings, *Aust. J. Chem.*, **33**, 2133 (1980).
- 27) R. L. Snow, J. B. Ott, J. R. Goates, K. N. Marsh, S. O' Shea and R. H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 107 (1986).
- 28) M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 23 (1982).
- 29) T. M. Letcher and R. C. Baxter, *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 321 (1987).
- 30) 日本化学会編, 改訂4版 化学便覧 基礎編II, 丸善 (1993).

