

局所モル分率をめぐって

平 沼 充 安*

1. まえがき

最近の溶液理論に関する問題の1つは、溶液内における分子の選択的配位ということであろう。古くは Wohl の多項式で代表されるように、必要な項数を用いて、混合による過剰自由エネルギーを表現する方法が用いられていた。しかし、実測値を表現する融通性はすぐれていても、パラメータの数の増加、多成分定数の必要性、パラメータと物理量との関係の不明確さなど欠点も多い。最近にいたって、これらの欠点を解決するために、統計力学が導入された。筆者らは、Guggenheim の準化学平衡の取扱いを用いて溶液内の分子の選択的配位を表わした。また、Wilson²⁾ は局所モル分率 (local mole fraction) の仮定をもち出した。この仮定は Renon らによる NRTL 式¹⁾ のきっかけとなり、多くの興味をひいている。そこで興味を中心であり、Wilson の式や NRTL 式の基礎仮定となっている局所モル分率に焦点をしばって、現在までに筆者が理解した解釈を紹介してみたい。

2. 局所モル分率とは

液体の状態では結晶にみられるような長距離の秩序はないが、分子はお互にはほぼ等しい数の最近接分子によってとり囲まれており、最近接分子間の距離もその平均値からそうでたがめにははずれていないという意味で近距離の秩序が保たれている。そこで最近接近傍だけに注目して議論を進めることは近似的にゆるされるであろう。このように中心分子とその最近接分子のみを注目していく考え方を細胞モデルといっている。

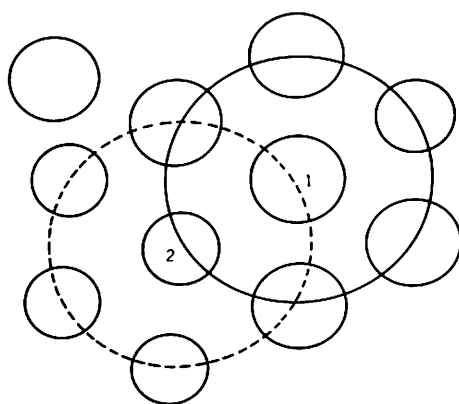


図1 溶液のモデル

二次元で表わすと、図1のようになるであろう。ここで(1)を中心分子と考えれば実線で結ばれた分子が最近接分子であり、(2)を中心分子とすると点線でむすばれた分子が最近接分子である。これら最近接分子種の分布はどのようにして決まるのであろうか。

また(1)を中心分子とする最近接分子種の分布と(2)を中心分子とする最近接分子種のそれとは違うだろうか。完全無秩序であれば最近接分子種の分布は中心分子が(1)である場合も(2)である場合も等しく、全体的なモル分率 x_1, x_2 に比例するであろう。しかし、同種分子間と異種分子間における分子間エネルギーに相違があるときは、エネルギー的に特に都合のよい、したがって可能性の濃い配置状態があつてしかるべきである。この問題に対する完全な解法はないので現在のところ近似法にたよる外ない。

まず、全部似かよった N 種の系からできた集合で、互

* 苫小牧工業高等専門学校

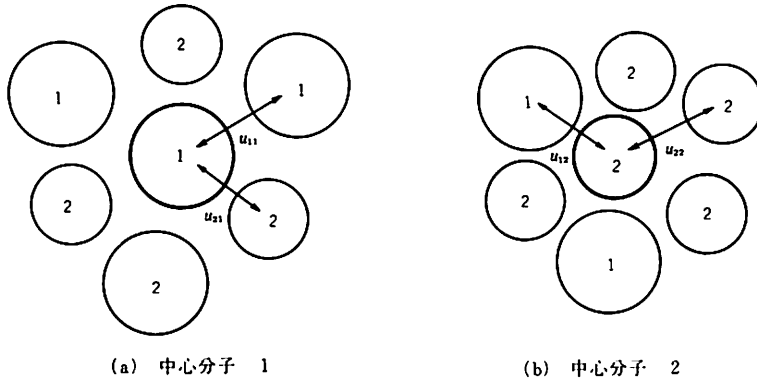


図2 2種の細胞について

に独立している場合——ここで独立という言葉はどの系についてもつねにその状態が外の系に左右されないことを指す——全エネルギーを E とし、めいめいの系はその許されたエネルギー ϵ_i のうちの1つをもつものとする。この状態では、エネルギー ϵ_i をもつ系の数は n_i 、エネルギー ϵ_j をもつ系の数を n_j と仮定するとその平衡分布数は

$$\frac{n_i^*}{n_j^*} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{e^{-\epsilon_j/kT}} \quad (1)$$

で表わされるというのが統計力学の基礎である。この結果を最近接分子の問題にあてはめると(図2参照)系とは分子対 $i-j$ または $j-i$ であり、独立とはこれら分子対間には相互作用がないことを意味する。またエネルギー ϵ_i は分子対がもつ相互作用エネルギー u_{ji} などを意味する。分子間エネルギーが等しく $u_{ji} = u_{ii}$ の場合は最近接分子の同種分子対 x_{ii} と異種分子対 x_{ji} の比は

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \quad (2)$$

となる。ここで x_{ji} の i は中心分子種、 j は最近接分子種を表わすことにする。 $u_{ji} \neq u_{ii}$ の場合は

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-u_{ji}/kT)}{x_i \exp(-u_{ii}/kT)} \quad (3)$$

で表わされる。

$$x_{ji} + x_{ii} = 1 \quad (4)$$

より中心分子 i の最近接分子中の組成はつぎのように表わされる。

$$x_{ii} = \frac{x_i \exp(-u_{ii}/RT)}{x_i \exp(-u_{ii}/RT) + x_j \exp(-u_{ji}/RT)} \quad (5)$$

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-u_{ji}/RT)}{x_i \exp(-u_{ii}/RT) + x_j \exp(-u_{ji}/RT)} \quad (6)$$

これがWilsonによって仮定された局所モル分率である。

3. Wilson自身によるWilsonの式の導き方

Wilsonは次の仮定で式を導いた。a) 混合の自由エネルギーはFlory-Hugginsの式

$$g^M/RT = \sum_i x_i \ln \phi_i \quad (7)$$

と同様な次の関係によって与えられる。

$$g^M/RT = \sum_i x_i \ln \xi_{ii} \quad (8)$$

ここで ϕ_i は容積分率、 ξ_{ii} は中心分子 i の局所容積分率である。b) 局所モル分率はつぎの関係で与えられる。

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-u_{ji}/RT)}{x_i \exp(-u_{ii}/RT)} \quad (3)$$

u_{ii} などは分子間エネルギーに比例するものとしている。したがって、b) より中心分子が i の場合、 ξ_{ii} は次式で表わされる。

$$\xi_{ii} = \frac{x_i V_i e^{-u_{ii}/RT}}{x_j V_j e^{-u_{ji}/RT} + x_i V_i e^{-u_{ii}/RT}} \quad (9)$$

ここで V_i は成分 i の分子容である。

混合による過剰自由エネルギーは次式で計算される。

$$g^E/RT = -x_1 \ln(-x_1 + \Lambda_{21} x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{12} x_1 + x_2) \quad (10)$$

ここで、便宜のため Λ_{ji} を定義した。

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_j}{V_i} \exp[-(u_{ji} - u_{ii})/RT] \quad (11)$$

4. なぜWilsonの式はよく合うか(その1)

Wilsonの式は発表以来気液平衡関係をよく表わすことで知られ、さらに2成分定数のみで多成分系気液平衡をもよく推算することでも認められつつある。その根拠を筆者なりに検討してみた。すなわち、等温条件下で、液体を混合した場合、混合によるモル当たりのエントロピー変化は混合熱に由来するエントロピー変化と配列状態

数の変化にともなうエントロピー変化の和として考えることができよう。すなわち、次式で表わされる。

$$S^M = h^M / T + k \ln \Omega^M \quad (12)$$

ここで S^M , h^M は混合によるエントロピー、エンタルピー変化、 Ω^M は混合前後の配列状態数の比を表わす。たとえば理想溶液では $h^M = 0$, $\Omega^M = N! / N_1! N_2!$ であるから

$$S^M = k \ln (N! / N_1! N_2!) \quad (13)$$

となり、これは理想溶液の混合エントロピーとよばれるものである。ここで N_1 , N_2 は成分1, 2の分子数、 N は両者の和である。混合による自由エネルギー変化は

$$g^M = h^M - TS^M \quad (14)$$

であるから(12)式を入れると

$$g^M = h^M - T(h^M / T + k \ln \Omega^M) \\ = -kT \ln \Omega^M \quad (15)$$

が得られる。Wilson が Flory-Huggins の式の容積分率の代りに溶液内における分子の選択的配位を考慮して局所容積分率を用いて(8)式で表現したことは結果的に十分の理由があるように思われる。たとえば Hildebrand の式などが $g^E = h^M = u^M$ としていることに対比してみれば、Wilson の式が h^M と S^M の両者を考慮していることがよくわかる。

5. Wilsonの式の短所

しかし、このように気液平衡をよく表現する Wilson の式も溶解度に制限ある系の相分離を示すことができない。この点が Wilson の式の欠点といわれている。しかし Wilson は(10)式を

$$g^E / RT = -C(x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{21} x_2) + x_2 \ln(\Lambda_{12} x_1 + x_2)) \quad (16)$$

のように書き換え、第3のパラメータ C を乗ずることによって二液相分離を示すことができることを示している。しかし、局所モル分率の計算方法は最近接分子の分布組成であり、この計算の中には中心分子が含まれていない。したがって正しい意味での局所モル分率ではない。むしろ、この計算法は $i-i$, $j-i$ の分子対の平衡数の比の計算法であることがわかる。この不合理を解決するために Renon らは次のように考えた。

6. RenonらのNRTL式

局所モル分率が分子対の数を計算する方法であることをとめ、自由エネルギーを分子対に割当て、分子対のもつ自由エネルギーより加算できるとし、各種の分子対の数は局所モル分率と Scott の二液理論を用いて計算した。局所モル分率の算出は、2成分系の種類できる秩

序性を表わすパラメータ α_{ji} を加えてつぎのようにした。

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} g_{ji} / RT)}{x_i \exp(-\alpha_{ji} g_{ii} / RT)} \quad (17)$$

これより局所モル分率はつぎのようになる。

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} (g_{ji} - g_{ii}) / RT)}{x_i + x_j \exp(-\alpha_{ji} (g_{ji} - g_{ii}) / RT)} \quad (18)$$

同温、同圧、同組成の理想気体の分子を基準として中心分子1が有する自由エネルギーを $g^{(1)}$ とすれば

$$g^{(1)} = x_{11} g_{11} + x_{21} g_{21} \quad (19)$$

純粋成分を考えるなら、 $x_{11} = 1$, $x_{21} = 0$ であるから

$$g_{\text{pure}}^{(1)} = g_{11} \quad (20)$$

となり、同じく成分2を含む細胞についても同じことが成立つので過剰自由エネルギーは次式で表わされる。

$$g^E = x_1 (g^{(1)} - g_{\text{pure}}^{(1)}) + x_2 (g^{(2)} - g_{\text{pure}}^{(2)}) \quad (21)$$

さらに局所モル分率を用いれば

$$g^E = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (22)$$

となる。

NRTL式は相分離する系を含めて従来の式より相平衡をよく表わすといわれる。

7. 二液理論について

二液理論(two liquid solution)と名付けられているからには、一液理論があるわけでも一液理論についてのべる。

1) 一液理論とは溶液に対して一種類の細胞を仮定することであり、たとえば、van Laar や Scatchard-Hildebrand の式の基礎をなすつぎの考えなどはこの範ちゅうに入る。van der Waals の式によればエネルギーは $u = -a/V$ の式で表わされるが、この関係を用いれば、混合によるエネルギー変化は

$$u^M = u_m - x_1 u_1 - x_2 u_2 \\ = -\frac{a}{V_m} + x_1 \frac{a_1}{V_1} + x_2 \frac{a_2}{V_2} \quad (23)$$

で表わされる。この第1項は溶液がもつエネルギーで、それを平均分子容、相当分子間相互作用定数をもつ液体として見立てている。このようなモデルは一液理論と考えられる。これに対して

2) 二液理論は溶液を図2のように2種類の細胞から成り立つとするもので、成分1を中心分子とする細胞と成分2を中心分子とする細胞の反復として溶液を見立てるモデルである。さらに

3) 三液理論というモデルがある。これはたとえば最近、溶液物性値の表現式として提出された Ausländer の式などがその範ちゅうに入ると考えてよい。すなわち、 Z_{ii}

などを分子対 $i-i$ の全分子対にしめる割合であるとすれば、溶液の物性が3種の分子対の物性の混合体として表現されるとするものである。

$$f(L) = Z_{11}f(L_{11}) + Z_{12}f(L_{12}) + Z_{22}f(L_{22}) \quad (24)$$

さらに、局所モル分率の流れとはちがうもう1つの流れに“Chemical” Theory といったものに代表されるものがある。これは会合や溶媒和によって新しい分子種ができると考えるもので、局所モル分率が確率的取扱いであることと比較してみると興味深い。以上一液、二液、三液理論のモデルの違いといったものが感じとられると思う。

8. 筆者によるNRTL式の解釈³⁾

筆者らは α_{ji} の物理的意味をあきらかにするため、配位数を Z とし分子対当たりのエネルギーを1分子がもつエネルギーを基準とし、その $2/Z$ に相当するものという考えから局所モル分率を

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-2g_{ji}/ZRT)}{x_i \exp(-2g_{ii}/ZRT)} \quad (25)$$

と仮定すると Renon らと同様、 g^E は(22)式で表わされることを示した。また

g_{ii} 、 g_{ji} などを分子対当たりのエネルギーを基準に計算するならば

$$g^E = (Z/2)(x_1 x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12}(g_{12} - g_{22})) \quad (26)$$

のように表現されることを示した。

9. 筆者らによる新しいWilsonの式の導き方—なぜ、Wilsonの式はよくあうか(その2)—

さて、ここでNRTL式では自由エネルギーが二液理論を用いて加算的に計算されるとしているが、液体論では分子間ポテンシャルと分布関数を用いて液体の物性を表現する方法がとられている。もし自由エネルギー g^M でなくて分子間エネルギー u^M が加算的に得られるものとする

$$u^M = (Z/2)(x_1 x_{21}(u_{21} - u_{11}) + x_2 x_{12}(u_{12} - u_{22})) \quad (27)$$

で表わされ、通常液体、固体では $u^M = h^M$ と置いて差しつかえないので

$$h^M = -T^2 \left(\frac{\partial g^E/T}{\partial T} \right)_{p,z} \quad (28)$$

なる Helmholtz の関係を用いて、 h^M の積分形として g^E/RT を求めることができる。積分に当たっては、 u_{ji} 自身は温度の関数であるが $u_{ji} - u_{ii}$ はある温度範囲では温度

に独立であると仮定すると、過剰自由エネルギーの形としてつぎの式が得られる。

$$g^E/RT = -(Z/2)(x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{21}x_2) + x_2 \ln(\Lambda_{12}x_1 + x_2)) \quad (29)$$

ここで Λ_{ji} は Wilson と異なり $\Lambda_{ji} = \exp[-(u_{ji} - u_{ii})/RT]$ を表わす。

Wilson が相分離を説明するため(10)式を一般化して導いた(16)式とを比較してみると $C=Z/2$ の関係が得られ、 C の物理的意味もでてくる。しかし、Wilson の研究では相分離を示さない系では $C=1$ であり、相分離をしめす系では $C>1$ であることが知られている。 C の値は将来の問題であるが、差当たりこの係数は相分離を生ずる系以外では1と考えておこう。以上の導き方には、いくつかの近似的仮定が入っているので、 Z を初め、その他のパラメータがX線などで得られる値などにそのまま一致するとは考えられない。たとえば、Wilson の式と筆者の導いた式はパラメータ Λ_{ji} を実測値によく適合するように求めて使用する限り、同一であり、パラメータを実測値から求める操作の中にすべて仮定の良し悪しが隠されてしまうが、 u_{ji} などの値を入れてパラメータ Λ_{ji} を計算し気液平衡を推算する場合には、Wilson 自身の式では

$$\Lambda_{ji} = (V_j/V_i) \exp[-(u_{ji} - u_{ii})/RT] \quad (30)$$

であり、筆者の導いた式では

$$\Lambda_{ji} = \exp[-(u_{ji} - u_{ii})/RT] \quad (31)$$

である。ただし、水、メタノールなど会合性分子では会合パラメータが入る。⁴⁾

10. パラメータの評価

一般に極性分子を含む系では u_{ji} と u_{ii} との関係が複雑であるので無極性分子の2成分系を例にして考えてみよう。

1) u_{ii} は蒸発エネルギー u_i^{*sp} より

$$u_{ii} = -2/Z u_i^{*sp} \quad (32)$$

と考えることは妥当であろう。もちろん u_i^{*sp} は最近接分子のみならず、それ以外の分子の相互作用も含んでいる。それで実際、統計的にみて選択的配位にとって有効な部分が $2/Z$ であると考えの方が自然で、 Z は配位数そのものではないという程度に理解した方がよい。しかしここでは一般に $Z=6\sim 8$ 程度でむしろ配位数に近いのである。 $C=Z/2$ の Z の方は別で混合のエンタルピーに $u_{ji} - u_{ii}$ がどの程度関係するかの程度を表わし、前に述べたように $Z/2=1$ と考えた方がよい。このことは一見不合理のようであるが、式を導びくときの数学的仮定が

十分正しく成立するときのみ両者が一致するのであり、むしろパラメータと物理量との違いをみとめておいた方がよく、基本仮定にもどって将来深く考察してゆく必要がある。

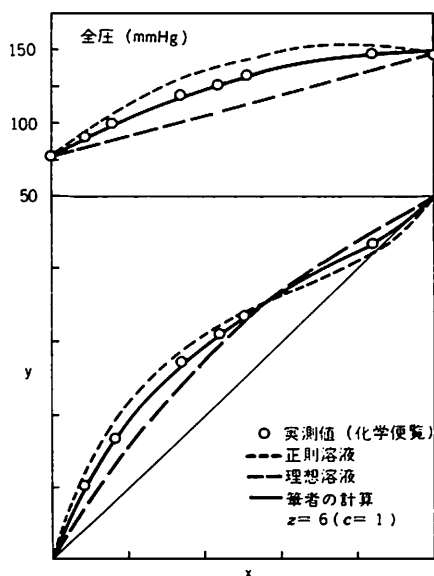


図3 ベンゼン+シオクタン系 定温気液平衡(35°C)

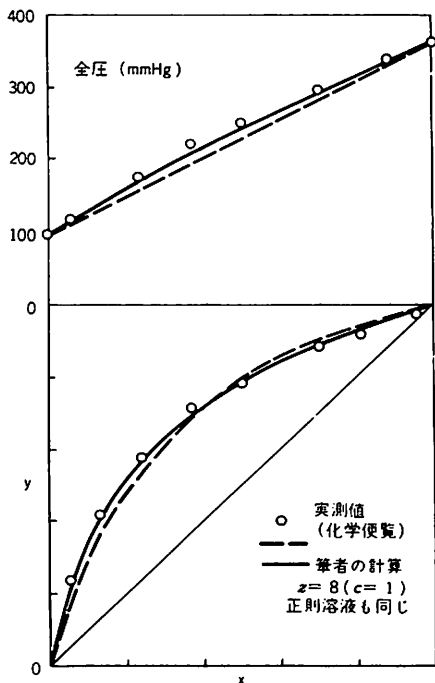


図4 二酸化炭素+ベンゼン系 定温気液平衡(25°C)

2) u_{ji} の推算は異種分子対の数の計算とともに溶液論における二大テーマの1つであろう。ここでは

$$u_{ji} = -(2/Z) \bar{C} \cdot \bar{V} \quad (33)$$

と考えてみよう。 \bar{V} は成分の分子容の調和平均であり、 \bar{C} は凝集エネルギー密度 $C_i = u_i^{vap} / V_i$ の調和平均である。従来一般に幾何平均

$$u_{21} = -\frac{2}{Z} (u_1^{vap} \cdot u_2^{vap})^{1/2} \quad (34)$$

が用いられているが、従来の取扱いではもともと $\bar{V}_1 = \bar{V}_2$ の系を念頭において導かれており、このような場合は両方の平均値には大差を生じない。しかし鎖状分子の系などではこのような仮定の成立は無理であることが知られている。ここでは半経験的に調和平均を用いた。

以上の仮定で計算した結果から図3、4を示した。同時に実測値と正則溶液理論による計算結果も図中に示したが、図3のように、正則溶液理論では理想溶液よりのずれが過大評価される傾向にある。これは正則溶液理論では完全混合が仮定されているためである。

11. むすび

近似的とはいえ、ともかくも数学的に計算できる根拠のある理論の方が将来への正しい展望を示すと考えられる。しかし、いくつかの仮定が介在することを考えて数学的モデル中のパラメータと物理量との関係は慎重に考慮されなければならない。しかも、パラメータが2以上存在する場合にはそれがからみあい正しく遊離させることは困難である。たとえば u_{ii} 、 u_{jj} から u_{ji} を計算する方法と Z の値とを取り上げても計算法の不確かさが相互に影響し合って正しい解決法を見失いがちになる。また総括的にパラメータを実測値に合わせて使用している限り、そのモデルの仮定の是非も見失いがちになる。

以上、局所モル分率を中心にWilsonの式およびRenonらの式に対して筆者が現在感じている事柄をまとめてみた。もちろん、これらの式が蒸留塔、抽出塔の設計に必要な平衡関係の表現式という大切な機能があるのでこの方面はむしろパラメータを上手に選んで組成全域を精度よく再現する点に注意するべきであろう。

読者の御参考になれば幸いである。

文献

- 1) Renon, H. and Prausnitz, J. M. : *AICHE Journal* 14, 135 (1968)
- 2) Wilson, G. M. : *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127 (1964)
- 3) 平沼 : 化学工学 33, 695 (1969)
- 4) 平沼, 本間 : 化学工学協会第36年会講演要旨集