

博士學位論文

オルト-テルフェニル-ベンゼン系 の熱力学的性質に関する研究

昭和53年7月

近畿大学大学院
化学研究科化学専攻

木村 隆 良

目 次

| | |
|--|----|
| 緒 言 | 1 |
| 第 1 章 過剰モル容積の測定 | 2 |
| 1.1 序 論 | 2 |
| 1.2 実 験 | 2 |
| 1.2.1 試 料 | 2 |
| 1.2.2 密 度 測 定 | 3 |
| 1.3 実 験 結 果 | 5 |
| 1.4 考 察 | 12 |
| 1.4.1 実験結果にもとづく考察 | 12 |
| 1.4.2 Flory の対応状態理論の検討 | 14 |
| 第 2 章 テルフェニル結晶の溶解熱測定ならびに <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -テルフェニル の溶媒和エンタルピーの決定 | 22 |
| 2.1 序 論 | 22 |
| 2.2 実 験 | 22 |
| 2.2.1 試 料 | 22 |
| 2.2.2 装 置 | 24 |
| 2.2.3 実 験 操 作 | 25 |
| 2.2.4 国際標準系による熱量計の信頼度試験 | 25 |
| 2.3 実 験 結 果 | 26 |
| 2.4 考 察 | 33 |
| 第 3 章 希 釈 熱 測 定 | 40 |
| 3.1 序 論 | 40 |

| | |
|---|----|
| 3.2 実 験 | 40 |
| 3.2.1 試 料 | 40 |
| 3.2.2 装 置 | 41 |
| 3.2.3 実験操作および熱量の決定 | 41 |
| 3.3 実 験 結 果 | 43 |
| 3.4 考 察 | 46 |
| 3.4.1 Flory-Huggins式による取扱い | 46 |
| 3.4.2 Flory の対応状態理論の検討 | 50 |
| 3.4.3 混合エネルギーへの変換 | 57 |
| 第4章 Flory-Huggins 相互作用パラメーターに濃度依存性を考慮した 際の希釈熱の式についての考察 | 62 |
| 4.1 序 論 | 62 |
| 4.2 希釈熱式の誘導および考察 | 62 |
| 第5章 比較的少量の試料に用い得る精密気液平衡装置の製作ならびに 信頼度試験 | 65 |
| 5.1 序 論 | 65 |
| 5.2 実 験 | 65 |
| 5.2.1 試 料 | 65 |
| 5.2.2 装 置 | 66 |
| 5.2.3 装置の気密性テスト | 70 |
| 5.2.4 加熱電流最適値の検討 | 71 |
| 5.2.5 飛沫同伴の検討 | 72 |
| 5.2.6 運 転 操 作 | 72 |
| 5.3 実 験 結 果 | 75 |

| | |
|---|-----|
| 5.4 考 察 | 76 |
| 第6章 過剰Gibbs エネルギーの測定 | 87 |
| 6.1 序 論 | 87 |
| 6.2 実 験 | 87 |
| 6.2.1 試 料 | 87 |
| 6.2.2 装 置 | 87 |
| 6.2.3 実 験 操 作 | 87 |
| 6.3 実 験 結 果 | 88 |
| 6.4 考 察 | 96 |
| 6.4.1 実験結果の考察 | 96 |
| 6.4.2 溶液理論の検討 | 102 |
| 第7章 考 察 | 119 |
| 7.1 熱力学的立場からの考察 | 119 |
| 7.1.1 過剰エントロピーの決定 | 119 |
| 7.1.2 定容過程の混合による過剰エントロピーへの変換 | 123 |
| 7.1.3 過剰エントロピーに関する考察 | 124 |
| 7.2 Flory - Huggins 相互作用パラメーターの比較 | 128 |
| 7.3 対応状態理論にもとづく Flory の溶液理論の検討 | 130 |
| 結 語 | 134 |
| 文 献 | 135 |

緒 言

非電解質溶液の物性に関しては、多くの研究者により種々の理論¹⁻¹⁰⁾が提案されているが、それらの理論は溶液物性のうちの若干の性質を説明したに過ぎないことが多く、理論の検証に用いられた実験値も従来あまり精度の良いものではなかった。しかも、実験精度が向上し、理論的取扱いが精密化されると、実験結果と理論値の不一致が拡大されることが多かった。これは利用し得る実験値の精度が悪いため溶液理論の展開に際して用いられているモデルが余りにも単純化され過ぎていることに基づくものと考えられる。したがって、現実の溶液系に即した理論の展開を促すためにも、理論的考察に耐え得る精度と確度を有する実験データを集積することが要求されている。

著者は以上のような現状を考慮し、先ず高い精度と確度を有する測定を系統的に行なうことを企てた。成分分子の大きさの異なる二成分溶液について、従来、集中的に系統的な研究の行なわれた対象としては、直鎖炭化水素の溶液およびベンゼン-ビフェニル溶液が知られている。前者に関しては、一定温度での濃度依存性は種々の理論により一応説明され、温度変化による熱力学的性質の変化は Flory の対応状態理論により説明された。後者については、過剰エンタルピーを定容過程での過剰エネルギーに換算することにより分散力のみの働く大きさの異なる分子よりなる溶液として、エネルギー的には説明¹¹⁾されたものの、エントロピー的には未解決である。ビフェニルにさらにベンゼン環を1つ結合したベンゼンの3量体であるテルフェニルのベンゼン溶液に関しても *m*-および *p*-テルフェニルの系について希釈熱および蒸気圧の測定¹²⁻¹⁴⁾が行なわれたが、*o*-テルフェニル系に関する研究は未だ行なわれていなかった。

そこで、著者は *o*-テルフェニル-ベンゼン系を研究対象に選び、成分分子の構造と溶液の熱力学的性質との関連について総合的研究を行なった。以下、本論文はこれを7章に分け、第1章より第6章にわたっては個々の熱力学的関数につき詳述し、第7章においてこれらを総括して考察した。

第1章 過剰モル容積の測定

1.1 序 論

溶液物性を分子レベルで理解する上で、部分モル過剰関数の濃度変化を知ることとは、溶質と溶媒との分子間相互作用に関し有益な知見を与えるものである。特に、混合の部分モル過剰容積は溶液中での分子の凝集状態や相互作用の変化に応じて対応する濃度依存性を示し、また過剰容積のデーターは熱膨脹係数および等温圧縮率と共に、定圧で測定された混合エンタルピーを定容過程での混合エネルギー値に換算するために必要欠くことの出来ない物性値である。以上の理由より *o*-テルフェニル-ベンゼン系の密度を希薄溶液より溶解度近くの濃度までの範囲について精密に測定し、過剰容積および部分モル過剰容積を決定した¹⁵⁾。

1.2 実 験

1.2.1 試 料

ベンゼン

市販ベンゼンを無水塩化カルシウムで脱水し、チオフェンを除くため、無水塩化アルミニウムで還流し、蒸留後乾燥した¹⁶⁾。乾燥ベンゼンについて分別再結晶を3回繰返し、五酸化リンで再び乾燥した。このベンゼンを五酸化リンと共に精留塔（ステンレス製ディクソンパッキング充填カラム，1m）で24時間以上の全還流後、大きな還流比で精留し、シリカゲルのカラム（1m）を通した後、再び五酸化リンと共に精留塔（ステンレス製ヘリパック充填カラム，1m）で24時間以上の全還流後200：1～80：1の還流比で精留し、353.25 Kの留分を得た。

精製したベンゼンの純度はガスクロマトグラフィ分析により、SE-30 (10% Chromosorb WAW), PEG-1000 (20% Celite 545), Porapak Q を用い、検知器を TCD, FID, FPD^{*1} と変えて調べた結果、水は 1ppm 以下、チオフェンは 1ppb¹⁷⁾ 程度で、他の不純物ピークは認められなかった。

o-テルフェニル

o-テルフェニル (Eastman Kodak 社製) は最初エタノール¹⁸⁾で、次に石油エーテル¹⁹⁾で分別再結晶を繰返し、精製した。最後に溶媒を除くため、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa の高真空で分別昇華を行った。mp 329.65 K。エタノール溶液の UV スペクトル²⁰⁾からも他の異性体の混入は認められなかった。定量熱分析^{21,22)} (Mettler TA 2000)^{*2}により不純物濃度は $\frac{1}{1000}$ モル%以下であった。

水

水はビツヒ社製ミニベーパーにて蒸留したものをビドレックス製蒸留器で再蒸留し、アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液として煮沸、蒸留し、有機物を除去した後、さらにビドレックス製ウイドマー蒸留器で2回蒸留したものを試料とした。伝導度は 298 K において $1.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

1.2.2 密度測定

密度の測定は Fig. 1.1 に示したパイレックス製ピクノメーターを用いて行なった。このピクノメーターの容量は約 3.6cm^3 で、毛細管は予め水銀で均一な内径であることを確かめた内径 0.5 mm のものを使用した。

毛細管にはガラス切りで鋭い傷を軽くつけ、読取顕微鏡で拡大し、見やすい傷を

*1 Shimazu GC-4BM, PFE, FPD を心よくお貸し下さり、種々お教え下さった
大阪大学工学部庄野利之教授、田中 稔 講師に感謝いたします。

*2 定量マイクロ DTA (Mettler TA 2000) をお借りしたシイベル機械株式会社の磯部、安井両氏に感謝いたします。

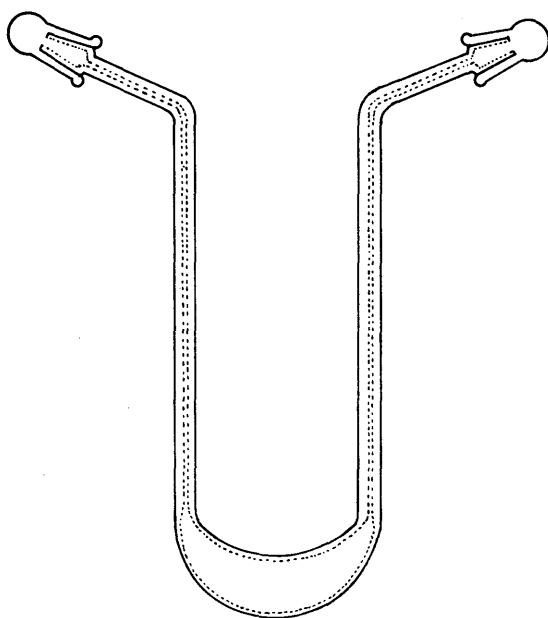


Fig. 1.1 Pycnometer

選んで標線とした。毛細管内のメニスカスおよび標線は読取顕微鏡を用いて $\pm 0.01\text{ mm}$ まで読取った。ピクノメーターの表面は鹿皮で注意深くぬぐい、天秤ケースの中に 20～30 分間放置したのち秤量した。秤量は Mettler セミマイクロ天秤 H20 を用いて恒温室中で行った。ピクノメーターの毛細管先端には試料の蒸発や吸湿を防ぐため、すり合せキャップを取りつけた。ピクノメーターの秤量の再現性は $\pm 0.01\text{ mg}$ であった。

密度の測定は 288.15 ± 0.001 , 298.02 ± 0.001 , $302.78 \pm 0.0002\text{ K}$ で行った。温度の測定は水の 3 重点で検定した Hewlett-Packard 社製水晶温度計 2801 A型を用いて行った。ピクノメーターの容積の検定は、それぞれのピクノメーターについてそれぞれの測定温度で水を用いて行い、左右のメニスカスから標線までの距離の和とピクノメーター内の液体の容積との関係は (1.1) 式で表わした。

$$V/\text{cm}^3 = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4 \quad (1.1)$$

ここで x は左右の標線からそれぞれのメニスカスまでの距離の和を mm で表わしたも

のである。(1.1)式で計算した容積の標準偏差, σ (V/cm^3)は 228.15, 298.02, 302.78 K についてそれぞれ 4.3×10^{-5} , 5.9×10^{-5} および 5.0×10^{-5} であった。この検定に用いた水の密度を Table 1.1 に示した。

Table 1.1 Density of water at 288.15, 298.02 and 302.78 K^a

| T/K | 288.15 | 298.02 | 302.78 |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| $\rho/\text{g cm}^{-3}$ | 0.999099 | 0.997036 | 0.995757 |

a Calculated with the data taken from reference 23.

1.3 実験結果

288.15, 298.02, 302.78 K で測定したベンゼンの密度を Table 1.2 に示した。

Table 1.2 Comparison of measured densities ρ of benzene with earlier values : n , number of observations ; q_m , the standard deviation of the mean ^a

| T/K | $\rho/\text{g cm}^{-3}$ | | n | $10^6 q_m$ |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-----|------------|
| | Observed | Literature ^b | | |
| 288.15 | 0.884476 | 0.88448 | 10 | 7 |
| 298.02 | 0.873870 | 0.87394 | 5 | 10 |
| 302.78 | 0.868848 | 0.86885 | 5 | 2 |

a $q_m = \{ \{ 1/n(n-1) \} \sum_i d_i^2 \}^{1/2}$, d_i means the individual deviation.

b Calculated from Wood and Brusie's data.²⁴⁾

比較のため示した文献値は Wood と Brusie²⁴⁾ らによって報告された (1.2) 式より計算したものである。

$$V/\text{cm}^3 \text{g}^{-1} = 1.11047 + 13.2258 \times 10^{-4} (t/^\circ\text{C}) + 1.1786 \times 10^{-6} (t/^\circ\text{C})^2 \\ + 9.82 \times 10^{-9} (t/^\circ\text{C})^3, \quad \sigma = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \quad (1.2)$$

o-テルフェニルの過冷却液体は室温においても安定に保たれるので、過冷却液体の密度を 288.15 ~ 313.19 K で測定した。この場合 *o*-テルフェニルの結晶はメノウ乳鉢で摩砕し、秤量ビンに入れて、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa で約 10 時間排気後、真空中で融解させた。過冷却液体は大気圧下でピクノメーターに入れ、恒温槽に 4 時間放置後メニスカスの高さを 30 ~ 40 分毎に読取顕微鏡で ± 0.01 mm の再現性が得られるまで 5 ~ 6 時間にわたって繰返し測定した。実験結果を Table 1.3 および Fig. 1.2 に示した。比較のため Andrews と Ubbelohde²⁵⁾ によって報告されているデーターから液体部分の熱膨脹係数を用いて計算した値を Table 1.3 の最後の欄に示した。

Table 1.3 Measured densities ρ and the molar volumes V_2° of *o*-terphenyl in supercooled liquid state : σ_m , the standard deviation of the mean of the n experiments^a ; the molar mass of the terphenyl, $230.3123 \text{ g mol}^{-1}$

| T/K | $\rho/\text{g cm}^{-3}$ | n | $10^6 \sigma_m$ | $V_2^\circ/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | |
|--------------|-------------------------|-----|-----------------|---|-------------------------|
| | | | | Observed | Literature ^b |
| 288.150 | 1.085444 | 3 | 3.7 | 212.180 | 212.2 |
| 293.122 | 1.081309 | 3 | 5.2 | 212.994 | 213.0 |
| 298.020 | 1.077389 | 3 | 10 | 213.769 | 213.7 |
| 302.780 | 1.073552 | 3 | 6 | 214.533 | 214.5 |
| 308.174 | 1.069300 | 4 | 18 | 215.386 | 215.4 |
| 313.185 | 1.06538 | 1 | — | 216.179 | 216.1 |

a See the foot note a of Table 1.2.

b Calculated with the data taken from reference 25.

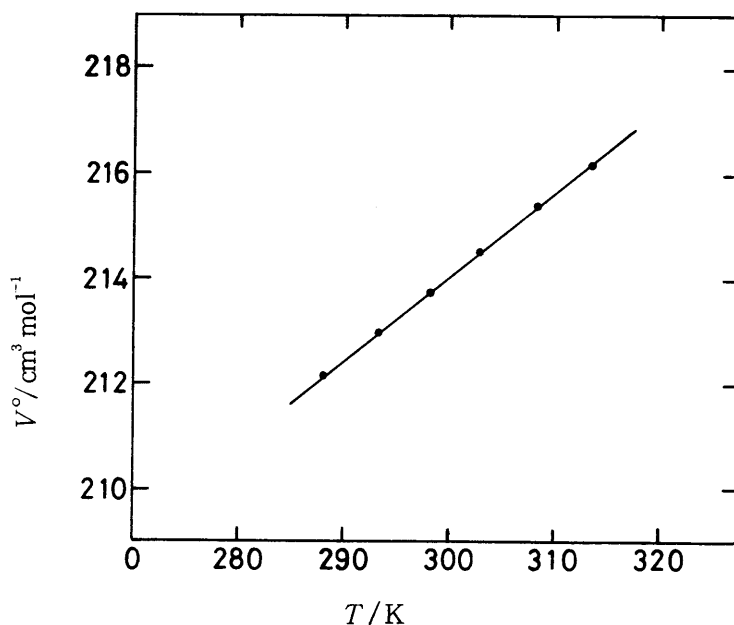


Fig. 1.2 Temperature dependence of the molar volume of super-cooled liquid of *o*-terphenyl.

o-テルフェニル過冷却液体のモル容積を最小二乗法で整理し、(1.3) 式の様に表わした。

$$V_2^\circ/\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 166.221 + 0.159538 (T/\text{K}) \quad (1.3)$$

ここで標準偏差 σ は $0.007 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

288.15, 298.02, 302.78 K で測定したベンゼン-*o*-テルフェニル系の溶液密度を Table 1.4 に示した。これらの値より (1.4) 式を用いて過剰モル容積 ΔV_m^E を求めた。

$$\Delta V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{12}} - \left(x_1 \frac{M_1}{\rho_1^\circ} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2^\circ} \right) \quad (1.4)$$

ここで x はモル分率, M はモル質量, ρ_{12} は溶液の密度 (g cm^{-3}), ρ° は純液体の密度であり, 添字 1, 2 はそれぞれベンゼンと *o*-テルフェニルを表わす。ベンゼンおよび *o*-テルフェニルのモル質量はそれぞれ 78.1147 , $230.3123 \text{ g mol}^{-1}$ を用いた。

Table 1.4 Experimental densities ρ_2 and excess volumes ΔV_m^E for
benzene(1) + *o*-terphenyl(2) at 288.15, 298.02 and 302.78 K

| x_2 | $\frac{\rho_2}{\text{g cm}^{-3}}$ | $\frac{-\Delta V_m^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 \delta \Delta V_m^E \text{a}}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|------------------------|-----------------------------------|---|---|
| $T = 288.15 \text{ K}$ | | | |
| 0.0 | 0.884476 | 0.000 | — |
| 0.0042053 | 0.886637 | 0.008 | — 1 |
| 0.0053736 | 0.887226 | 0.012 | 0 |
| 0.013449 | 0.891175 | 0.026 | — 3 |
| 0.017648 | 0.893216 | 0.036 | — 2 |
| 0.027582 | 0.898006 | 0.064 | 6 |
| 0.030380 | 0.899280 | 0.067 | 3 |
| 0.035516 | 0.901616 | 0.074 | 0 |
| 0.045651 | 0.906240 | 0.099 | 1 |
| 0.071300 | 0.917168 | 0.136 | 0 |
| 0.075137 | 0.918728 | 0.140 | — 2 |
| 0.092034 | 0.925462 | 0.162 | 5 |
| 0.119399 | 0.935851 | 0.204 | 1 |
| 0.141722 | 0.943740 | 0.227 | — 2 |
| 0.161743 | 0.950519 | 0.252 | 4 |
| 0.177004 | 0.955385 | 0.261 | — 1 |
| 0.195868 | 0.961212 | 0.275 | — 2 |
| 0.218616 | 0.967991 | 0.305 | 3 |
| 0.234566 | 0.972363 | 0.307 | — 1 |
| 0.254885 | 0.977845 | 0.310 | — 2 |
| 0.273831 | 0.982940 | 0.341 | 1 |
| 0.299716 | 0.989138 | 0.327 | — 2 |
| 0.319907 | 0.993880 | 0.331 | — 2 |
| 0.330943 | 0.996458 | 0.342 | 7 |
| 0.358017 | 1.00228 | 0.332 | — 7 |
| 0.378382 | 1.00660 | 0.341 | 1 |
| 0.396519 | 1.01025 | 0.342 | 1 |
| 0.419164 | 1.01468 | 0.346 | 7 |

a Deviations of ΔV_m^E from equation (1.5) with coefficients given in Table 1.5.

Table 1.4 – continued

| x_2 | ρ_2 g cm ⁻³ | $-\Delta V_m^E$ cm ³ mol ⁻¹ | $10^3 \delta \Delta V_m^E$ cm ³ mol ⁻¹ |
|------------------------|--------------------------------|--|---|
| 0.433210 | 1.01778 | 0.341 | 2 |
| 0.435254 | 1.01760 | 0.333 | — 6 |
| 0.461085 | 1.02230 | 0.336 | 1 |
| 0.480385 | 1.02563 | 0.339 | 7 |
| 0.495016 | 1.02812 | 0.322 | — 7 |
| $T = 298.02 \text{ K}$ | | | |
| 0.0 | 0.873870 | 0.000 | — |
| 0.0015097 | 0.874667 | 0.006 | 2 |
| 0.015426 | 0.881590 | 0.037 | — 2 |
| 0.026529 | 0.886937 | 0.062 | — 4 |
| 0.034008 | 0.890436 | 0.077 | — 6 |
| 0.048898 | 0.897275 | 0.115 | 1 |
| 0.059845 | 0.902148 | 0.144 | 8 |
| 0.071757 | 0.907211 | 0.166 | 8 |
| 0.088645 | 0.914037 | 0.185 | — 1 |
| 0.105224 | 0.920494 | 0.208 | — 4 |
| 0.127593 | 0.928816 | 0.239 | — 2 |
| 0.153668 | 0.937936 | 0.269 | — 2 |
| 0.165072 | 0.941110 | 0.283 | 3 |
| 0.227550 | 0.960784 | 0.323 | — 4 |
| 0.259355 | 0.969539 | 0.343 | 2 |
| 0.308869 | 0.981859 | 0.343 | — 10 |
| 0.336875 | 0.988429 | 0.359 | 4 |
| 0.358659 | 0.993252 | 0.363 | 8 |
| 0.461623 | 1.01332 | 0.341 | — 1 |
| 0.505570 | 1.02083 | 0.330 | — 1 |
| $T = 302.78 \text{ K}$ | | | |
| 0.0 | 0.868848 | 0.000 | — |
| 0.0028875 | 0.870218 | 0.001 | — 6 |
| 0.0054732 | 0.871505 | 0.005 | — 10 |
| 0.0058671 | 0.871795 | 0.007 | — 10 |
| 0.0081591 | 0.872810 | 0.016 | — 6 |

Table 1.4 - continued

| x_2 | ρ_2 g cm ⁻³ | $-\Delta V_m^E$ cm ³ mol ⁻¹ | $10^3 \delta \Delta V_m^E$ cm ³ mol ⁻¹ |
|-----------|--------------------------------|--|---|
| 0.0087950 | 0.873456 | 0.016 | -10 |
| 0.010358 | 0.874031 | 0.025 | -7 |
| 0.020981 | 0.880218 | 0.070 | 9 |
| 0.024164 | 0.882899 | 0.071 | 0 |
| 0.040976 | 0.888662 | 0.115 | 0 |
| 0.042800 | 0.889602 | 0.117 | -9 |
| 0.043031 | 0.889692 | 0.131 | 10 |
| 0.046364 | 0.891233 | 0.139 | 10 |
| 0.048236 | 0.892113 | 0.143 | 10 |
| 0.057684 | 0.896464 | 0.165 | 9 |
| 0.061891 | 0.904167 | 0.165 | 8 |
| 0.062949 | 0.904288 | 0.178 | -1 |
| 0.081951 | 0.906678 | 0.213 | 5 |
| 0.082303 | 0.906708 | 0.213 | 5 |
| 0.089190 | 0.909399 | 0.229 | 7 |
| 0.093378 | 0.911440 | 0.232 | 2 |
| 0.103443 | 0.915191 | 0.249 | 0 |
| 0.105565 | 0.916021 | 0.247 | -6 |
| 0.129102 | 0.924985 | 0.285 | 8 |
| 0.130940 | 0.925475 | 0.296 | -7 |
| 0.150178 | 0.931758 | 0.307 | -11 |
| 0.179512 | 0.941801 | 0.366 | -1 |
| 0.193553 | 0.946493 | 0.378 | -1 |
| 0.230388 | 0.957717 | 0.410 | -5 |
| 0.278936 | 0.970342 | 0.421 | -4 |
| 0.284787 | 0.971923 | 0.426 | 9 |
| 0.311037 | 0.978535 | 0.432 | 8 |
| 0.363616 | 0.990820 | 0.435 | 4 |
| 0.378086 | 0.993701 | 0.458 | 6 |
| 0.401959 | 0.998182 | 0.439 | 7 |
| 0.443653 | 1.00625 | 0.427 | -4 |
| 0.477492 | 1.01222 | 0.417 | -8 |

それぞれの温度における過剰モル容積の値は (1.5) 式で整理した。

$$\Delta V_m^E / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = x_2 (1 - x_2) \{a_v + b_v(1 - 2x_2) + c_v(1 - 2x_2)^2\} \quad (1.5)$$

最小二乗法により決定した a_v , b_v , c_v の係数の値および,

$$\sigma = \{ \sum \{ \Delta V_m^E (\text{obs.}) - \Delta V_m^E (\text{calc.}) \}^2 / (n - m) \}^{1/2} \quad (1.6)$$

で定義される標準誤差の値を Table 1.5 に示した。ここで, m は実験結果を表わすために必要な係数の数, n は実験回数である。過剰モル容積の値, および Table 1.5 にまとめた係数の値を用いて, (1.5) 式から計算した計算値との差を Table 1.4 に示し, 過剰モル容積の測定値および (1.5) 式による平滑値を Fig 1.3 に示した。

Table 1.5 The best values for coefficients of equation(1.5) and the standard errors σ defined by equation(1.6)

| T/K | a_v | b_v | c_v | $\sigma/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| 288.15 | -1.312 | -0.421 | -0.511 | 0.003 |
| 298.02 | -1.331 | -0.542 | -0.780 | 0.004 |
| 302.78 | -1.690 | -0.349 | -1.149 | 0.006 |

図からわかるように, 288.15 K の過剰モル容積は $x_2 = 0.4$ で最大値が現われ, 298.02 および 302.78 K では最大値を与える濃度は $x_2 = 0.35$ であった。これらは ϕ -テルフェニールの容積分率で示すと, それぞれ $\phi_2 = 0.62$ および 0.56 に相当する。288.15, 298.02, 302.78 において収縮の最大値は成分のモル容積の加成性よりそれぞれ 0.25, 0.27, 0.31% と僅かの収縮を示すことが明らかになった。

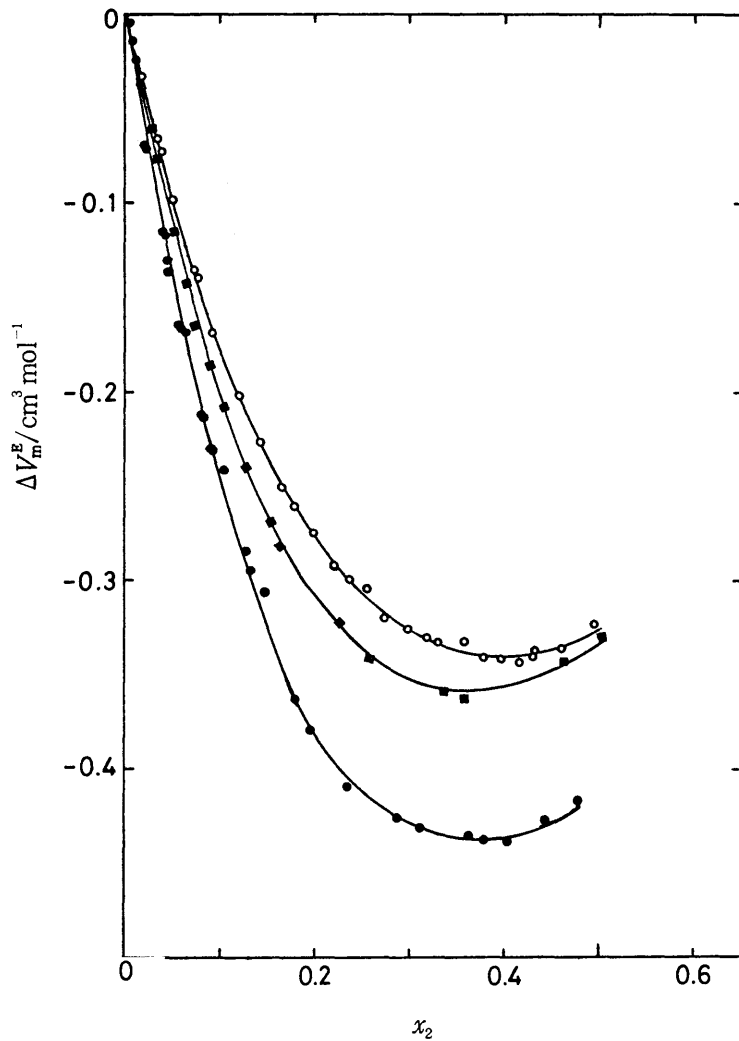


Fig. 1.3 Molar excess volumes ΔV_m^E of benzene(1) + *o*-terphenyl(2) plotted against x_2 . Experimental values: ○, 288.15K ; ■, 298.02 K ; ●, 302.78 K ; —, calculated through equation(1.5).

1.4 考 察

1.4.1 実験結果に基づく考察

ベンゼン, *o*-テルフェニルの部分モル過剰容積 ΔV_1^E , ΔV_2^E はそれぞれ (1.7), (1.8) 式で与えられる。

$$\Delta V_1^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = x_2^2 \{a_v - b_v + c_v + (4b_v - 8c_v)x_1 + 12c_v x_1^2\} \quad (1.7)$$

$$\Delta V_2^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = x_1^2 \{a_v - 3b_v + 5c_v + (4b_v - 16c_v)x_1 + 12c_v x_1^2\} \quad (1.8)$$

ここで、係数 a_v , b_v , c_v の値は (1.5) 式で用いたものと同じであり、Table 1.5 にまとめて示した。

これらの部分モル過剰容積の値のモル分率 x_2 に対するプロットを Fig. 1.4 に示した。

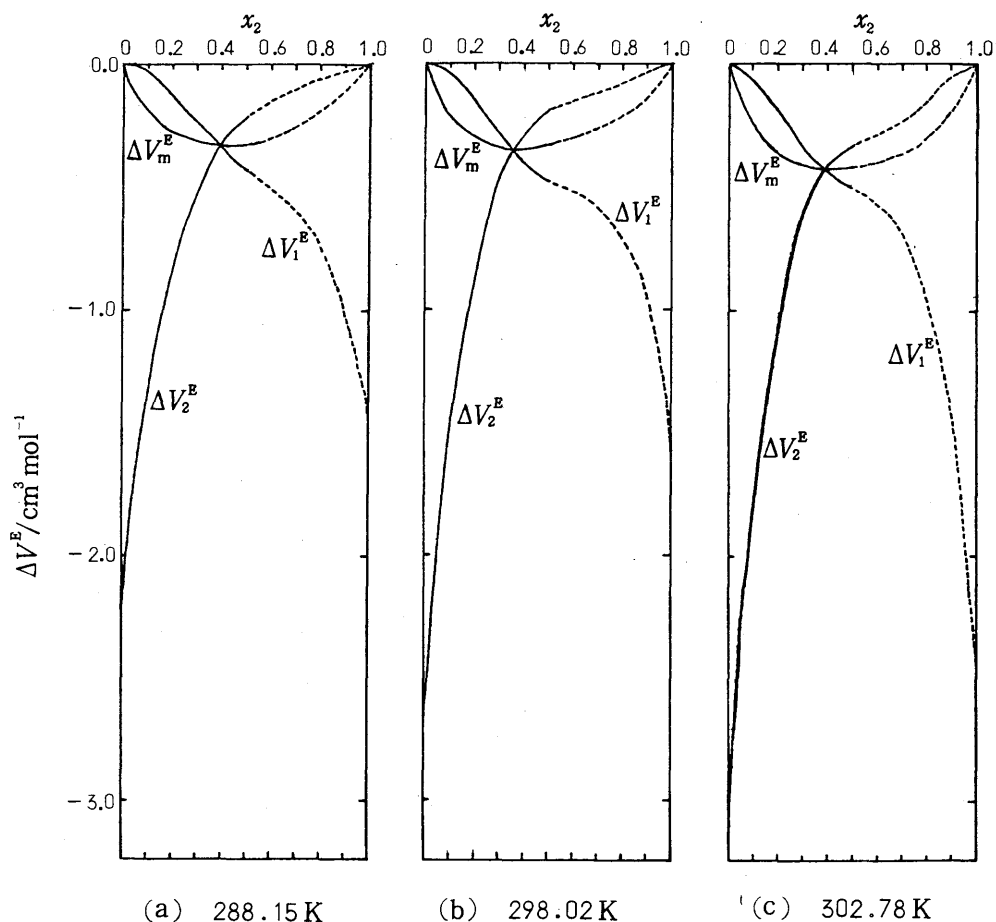


Fig. 1.4 Partial molar excess volumes of benzene(1) + *o*-terphenyl(2) plotted against x_2 . The solid lines represent the smoothed values obtained through equation(1.7) and (1.8) and the values of coefficients listed in Table 1.5, and the broken lines represent the extrapolated values in the range where the experiment can not be made.

無限希釈における *o*-テルフェニルの部分モル過剰容積は $-2.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (288.15 K), $-2.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (298.02 K), $-3.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (302.78 K) であり温度と共に増加することが明らかになった。ベンゼン + *o*-テルフェニル系は、以下の章で見られるように吸熱系であること、分子間の相互作用は、四極子効果があるとしても主として London の分散力であることなどを考えると、以上の知見より、主として *o*-テルフェニル分子間に存在する空隙が、溶液中ではベンゼン分子により部分的に占められることにより僅かな収縮が生じ、温度が上昇すると純粋のベンゼンおよびテルフェニル“液体”の空隙の増加が過剰容積の絶対値を僅かながら増加させているものと結論し得る。

1.4.2 Flory の対応状態理論の検討

1964 年から 1965 年にかけて Flory¹⁰⁾ によって提出された溶液の対応状態理論は過剰モル容積の正負だけでなく、大きさをもかなりの程度まで表わすことの出来る理論として注目され、種々の系の熱力学的性質の実験値との比較²⁶⁻³⁵⁾が行なわれた。今回、著者は、ベンゼン + *o*-テルフェニル系について精度の高い過剰モル容積の測定値を得たので、上記 Flory の理論がこの系の過剰モル容積をどの程度まで表わすことが出来るかを検討するため Flory の対応状態理論に基づく計算を行った。

この理論は自由容積理論を拡張したもので、分子をいくつかのセグメントに分けて、各セグメント間の相互作用エネルギーを各セグメントの接触面に割り当てるというモデルを立て、分配関数³⁶⁾を組たてたものである。分子間ポテンシャルとして、 $(\infty - 3)$ 型ポテンシャルを使い、混合の前後におけるポテンシャルの関数形は変わらないとし、実測の液体のモル容積 V 、熱膨脹係数 α 、等温圧縮率 κ を用いて特性パラメーター p^* , T^* , v^* を求める。

この取扱いを対応状態の原理^{37,38)}を用いて溶液に拡張し、溶液の過剰関数を求めると、例えば過剰モル容積 ΔV^E は

$$\Delta V^E = (x_1 v_1^* + x_2 v_2^*) \widetilde{v}^E \quad (1.9)$$

で与えられる。ここで v_1^*, v_2^* は特性パラメーター, \widetilde{v}^E は残余過剰モル容積で

$$\widetilde{v}^E = \widetilde{v}_0^{7/3} (4/3 - \widetilde{v}_0^{1/3}) (\widetilde{T} - \widetilde{T}_0) \quad (1.10)$$

となり, \widetilde{v}_0 は

$$\widetilde{v}_0 = \varphi_1 \widetilde{v}_1 + \varphi_2 \widetilde{v}_2 \quad (1.11)$$

となる。 φ_1, φ_2 は 1, 2 成分のセグメント分率, $\widetilde{v}_1, \widetilde{v}_2$ はそれぞれの残余容積で特性パラメーター v^* と (1.12) 式の関係にある。

$$\widetilde{v} = V/v^* \quad (1.12)$$

それで純液体の特性パラメーターは Flory の方法で圧力 0 に於ける対応状態方程式から

$$\widetilde{T} = (\widetilde{v}^{1/3} - 1) / \widetilde{v}^{4/3} \quad (1.13)$$

$$\widetilde{v}^{1/3} - 1 = (\alpha T/3) (1 + \alpha T) \quad (1.14)$$

$$p^* = r T \widetilde{v}^2 \quad (1.15)$$

で与えられる。ここで, α は熱膨脹係数, r は圧力の温度係数 $(\frac{\partial P}{\partial T})_v$ である。

計算に用いたパラメーターの値を Table 1.6 に示した。ベンゼンの等温圧縮率 κ は Holder³⁹⁾ の値を用い, r は (1.16) 式より計算した値を用いた。

$$r = (\frac{\partial P}{\partial T})_v = (\frac{\partial V}{\partial T})_p / (\frac{\partial V}{\partial P})_T = \alpha / \kappa \quad (1.16)$$

また, α -テルフェニル過冷却液体のモル容積および膨脹係数 α は本研究で得られた値を用い, 等温圧縮率 κ は Schmit⁴⁰⁾ らによる 348 K 以上の液体のデータを補外して用いた。補外に際しては, 圧縮率の温度依存性をよく表わす Tait の状態方程式⁴¹⁾を用いた。

セグメント当りの平均相互作用エネルギー η は Berthelot の近似を用い,

$$\eta_{12} = (\eta_{11} \eta_{22})^{1/2} \quad (1.17)$$

相互作用パラメーター X_{12} は

$$X_{12} = p_1^* [1 - (s_1/s_2)^{1/2} (p_2^*/p_1^*)^{1/2}]^2 \quad (1.18)$$

を用いて計算した。

以上の結果を特性パラメーターと共に Table 1.7 に示した。

ここで分子 1, 2 のセグメントの比 s_1/s_2 は剛体球モデルを使って求めた。

これらの特性パラメーターおよび相互作用パラメーター X_{12} を用いて求めた過剰モル容積を実測値と共に Fig. 1.5 に示した。

この様に過剰モル容積はベンゼンと *o*-テルフェニルが剛体球であると仮定して求めたにもかかわらず収縮系であることを示し、絶対値は実測値の約 2 倍を与え

Table 1.6 Thermal expansion and thermal pressure coefficients of benzene and *o*-terphenyl

| T/K | $10^3 \alpha / K$ | | $r / \text{cm}^3 \text{J K}^{-1}$ | |
|--------|-------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| | benzene | <i>o</i> -terphenyl | benzene | <i>o</i> -terphenyl |
| 288.15 | 1.207 | 0.4698 | 1.325 | 1.625 |
| 298.02 | 1.223 | 0.5267 | 1.250 | 1.576 |
| 302.78 | 1.232 | 0.5518 | 1.216 | 1.552 |

Table 1.7 Parameters of the pure liquids and the solutions

| T/K | p_1^* | p_2^* | v_1^* | v_2^* | T_1^* | T_2^* | s_1/s_2 | $\frac{X_{12}}{\text{J cm}^{-3}}$ |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------------------------------|
| 288.15 | 626.3 | 591.6 | 68.947 | 190.24 | 4567 | 8474 | 1.403 | 14.28 |
| 298.02 | 621.7 | 612.5 | 69.202 | 188.17 | 4708 | 7865 | 1.396 | 18.52 |
| 302.78 | 619.7 | 621.5 | 69.315 | 187.31 | 4729 | 7645 | 1.393 | 20.52 |

たが、モル容積の代数平均（理想溶液）からの収縮割合は 0.3% 程度で、実測の結果を良く表わしたといえる。さらに温度上昇と共に収縮が増加する傾向も一致した。

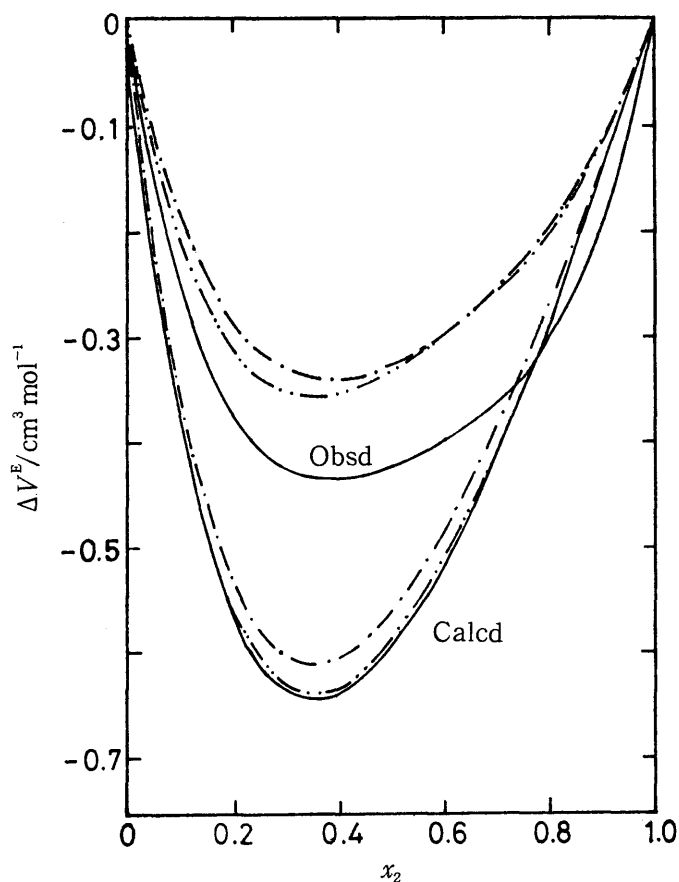


Fig. 1.5 Comparison of excess volumes observed with those calculated by the Flory's theory (with the Berthelot relationship); ---, 288.15 K ; - - - - , 298.02 K ; ———, 302.78 K.

次に実験値を最も良く表わすように最小二乗法を用いてそれぞれの温度における X_{12} の値を決定し、濃度変化を実測値と比較した結果を Table 1.8 および Fig. 1.6 ~ 1.8 (○) に示した。最大値を示す濃度がかえって少しはずれる結果となった。この原因は分子のセグメントに剛体球近似を使ったためであると考えられる。そこでセグメント当りの接触対の数の比 s_1/s_2 をも調整パラメーターとして最小二乗法で得られたパラメーター X_{12} , s_1/s_2 を Table 1.9 および Fig. 1.6 ~ 1.8 (●) に示した。

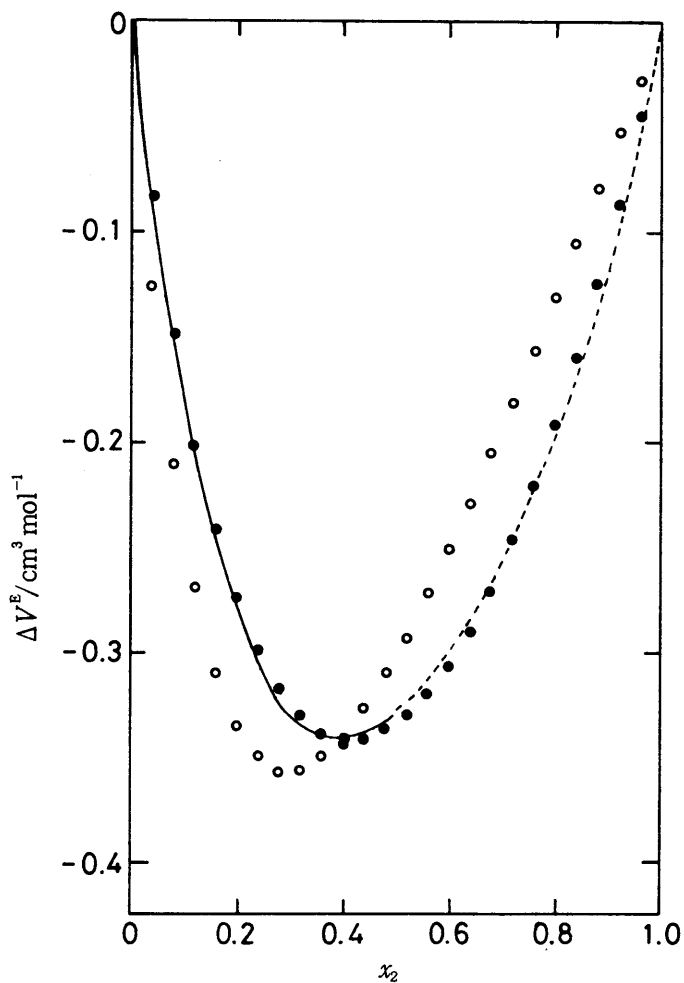


Fig. 1.6 Molar excess volumes at 288.15K calculated by the Flory's theory. O , calculated with X_{12} which was obtained by the least squares method; ● , calculated with X_{12} and s_1/s_2 which obtained by the least squares method. For comparison, solid curve represents the present experimental results.

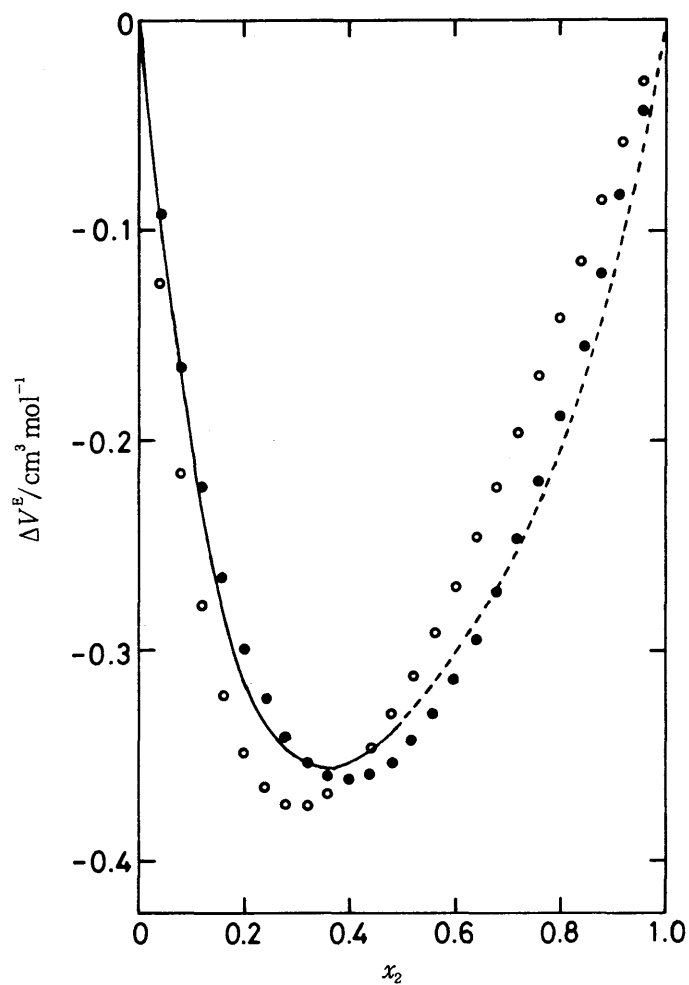


Fig. 1.7 Molar excess volumes at 298.02K calculated by the Flory's theory. ○ , calculated with X_{12} which was obtained by the least squares method; ● , calculated with X_{12} and s_1/s_2 which obtained by the least squares method. For comparison, solid curve represent the present experimental results.

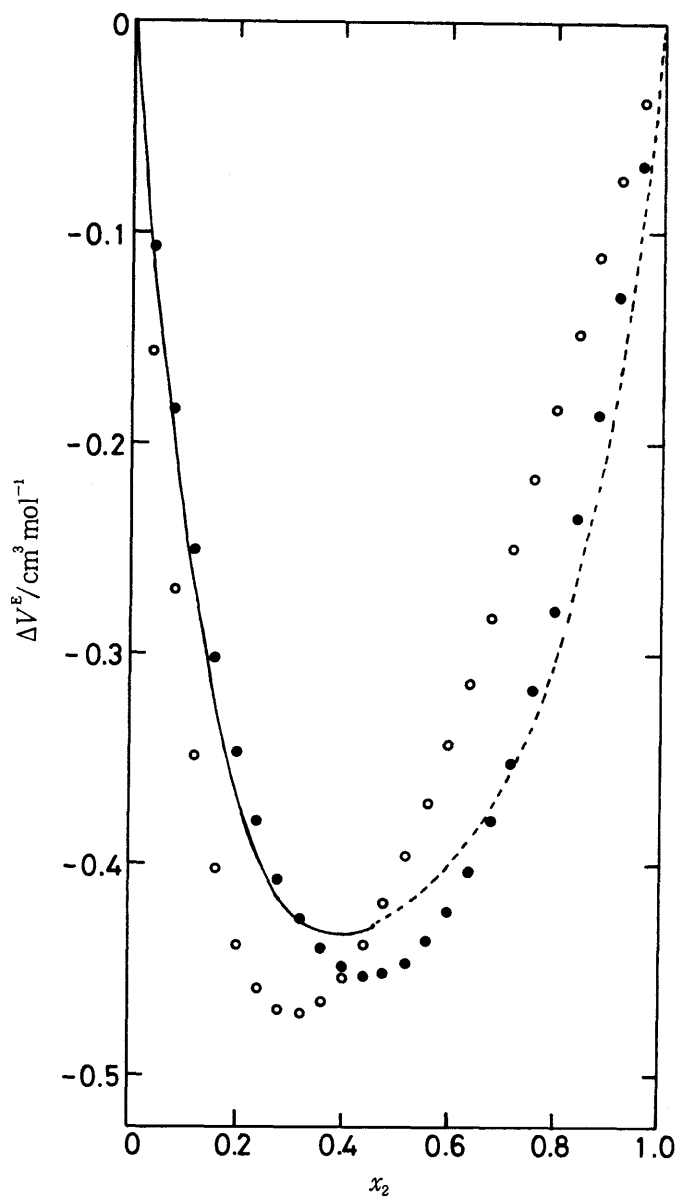


Fig. 1.8 Molar excess volumes at 302.78K calculated by the Flory's theory. ○ , calculated with X_{12} which was obtained by the least squares method; ● , calculated with X_{12} and s_1/s_2 which obtained by the least squares method. For comparison , solid curve represents the present experimental results.

Table 1.8 Values of X_{12} obtained by means of the least squares method of the excess volumes

| T/K | $\frac{X_{12}}{J\text{ cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\Delta V^E)}{\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------------------------------|--|
| 288.15 | -37.763 | 0.0484 |
| 298.02 | -36.420 | 0.0391 |
| 302.78 | -44.271 | 0.0719 |


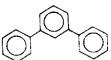

Table 1.9 Values of X_{12} and s_1/s_2 obtained by the least squares method of the excess volumes

| T/K | s_1/s_2 | $\frac{X_{12}}{J\text{ cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\Delta V^E)}{\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------|-----------------------------------|--|
| 288.15 | 3.802 | -66.109 | 0.0057 |
| 298.02 | 2.943 | -54.321 | 0.0127 |
| 302.78 | 4.315 | -83.909 | 0.0221 |

その結果，過剰モル容積の実験値をよく表わすことはできたが相互作用パラメーター X_{12} の値が負になり Flory 理論の定義に合わない(7.3 (p.130) 参照)。

第 2 章 テルフェニル結晶の溶解熱測定ならびに o-, m-, p- テルフェニルの溶媒和エ ンタルピーの決定

2.1 序 論

o-テルフェニル結晶はテルフェニル異性体中ベンゼンに最も良く溶解する。o-テルフェニル () , m-テルフェニル () , p-テルフェニル () 結晶のベンゼンへの溶解度は、例えば 298.15 K では、テルフェニルのモル分率でそれぞれ 0.545, 0.187, 0.004^{42,43)} である。しかしながら、このような溶解度の大きな差はテルフェニル異性体結晶の融点が o-, m-, p-テルフェニルにつきそれぞれ 329.6₅, 359.6₅, 486.1₅ K と大きな差があることからわかる様に、テルフェニル異性体の結晶状態の安定性の差にもとづくものである。そこで、ベンゼン溶液中での分子間相互作用の大きさを比較するため、希薄領域における溶解熱を種々の濃度で正確に測定し、無限希釈における溶解熱を決定して、分子間相互作用の働かない理想気体状態より、テルフェニル分子を純粋のベンゼン中に溶解した際の溶媒和エンタルピーを評価した。⁴⁴⁾

2.2 実 験

2.2.1 試 料

Tris (hydroxymethyl) aminomethane

Sigma 社製標準試薬 (約 99.9%) を Irving, Wadsö ら⁴⁵⁾ の方法で精製した。精製した試薬を 50 メッシュのふるいにかけて、ふるい上に残った結晶をメノウ乳鉢で粉砕した。再びふるいにかけて、50 メッシュのふるいを通過し、100 メッシュのふるい上に残った試料を 353 K で 24 時間乾燥し、さらに 24 時間 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa

の高真空で乾燥した。得られた乾燥試料を2週間以上無水塩化カルシウムのデシケーター中に保存し、重量変化が認められなくなったものを使用した。融点は444.25 Kで文献値⁴⁶⁾と良く一致した。4-(4-dimethylamino-1-naphthylazo)-3-methoxybenzene-sulfonic acid を指示薬として⁴⁶⁾ 酸滴定を行ない、本試薬は99.99 モル%以上の純度を有することを確認した。

m-テルフェニル

東京化成工業株式会社製化学用試薬を1 dm³ エタノールに全量の1/5量を残して溶解し、一夜静かに攪拌した後、上澄液を100 cm³ まで濃縮して再結晶した。このものをトリクロロベンゼンで再結晶し、さらに石油エーテルで再結晶を繰返し、最後に10⁻² ~ 10⁻³ Pa で分別昇華した。mp 359.65 K, UVスペクトル²⁰⁾により他の異性体が混入していないことを確認した。定量熱分析^{21, 22)} (Mettler TA 2000)の結果、不純物濃度は $\frac{1}{1000}$ モル%以下であった。

p-テルフェニル

東京化成工業株式会社製化学用試薬をソックスレー抽出器で2回エタノール抽出を行ない、次いでトリクロロベンゼン、ベンゼンの順に再結晶を繰返し、10⁻² ~ 10⁻³ Pa の高真空で分別昇華を行なった。mp 486.15 K。エタノール溶液のUVスペクトル測定²⁰⁾により他の異性体の混入は認められなかった。定量熱分析^{21, 22)}より不純物濃度は $\frac{1}{1000}$ モル%以下であった。

0.100 M 塩酸の調製

0.100 M 塩酸は精密分析用塩酸（和光純薬工業）を約0.1 Mに希釈し、0.05 M炭酸ナトリウム水溶液でbromophenol blueを指示薬として²³⁾、力価を決定した。無水炭酸ナトリウム（旭硝子製，JIS 標準試薬99.95%以上）は793 ~ 843 Kで脱水して使用した。以上の結果を用いて、正確に0.100 M 塩酸を調製した。ただし、水は第1章に記した方法で精製し、使用直前に沸騰させて用いた。

2.2.2 装 置

モル分率 0.03 以下の薄い濃度領域におけるテルフェニル結晶の溶解熱測定は、(株)応用電気研究所製の伝導式双子型微量熱量計 CM-204 D1 型（以後 D1 型と略す）を改良して使用した。

改良の主要点は以下の通りである。先ず熱量計の温度の安定性を向上させるため、恒温槽と熱量計との間の循環水の径路に 20 dm^3 の恒温水槽を取りつけ、連続比例制御式のヒーター回路に取変えた。この改良によって循環水の温度の変動は長時間にわたり $\pm 0.001\text{ K}$ 以内に維持できた。装置全体は恒温室に配置し、測定は $(298.15 \pm 0.001)\text{ K}$ で行った。次に、市販のテフロン製溶解セルのふたの構造を Fig. 2.1 に示すように改良した。

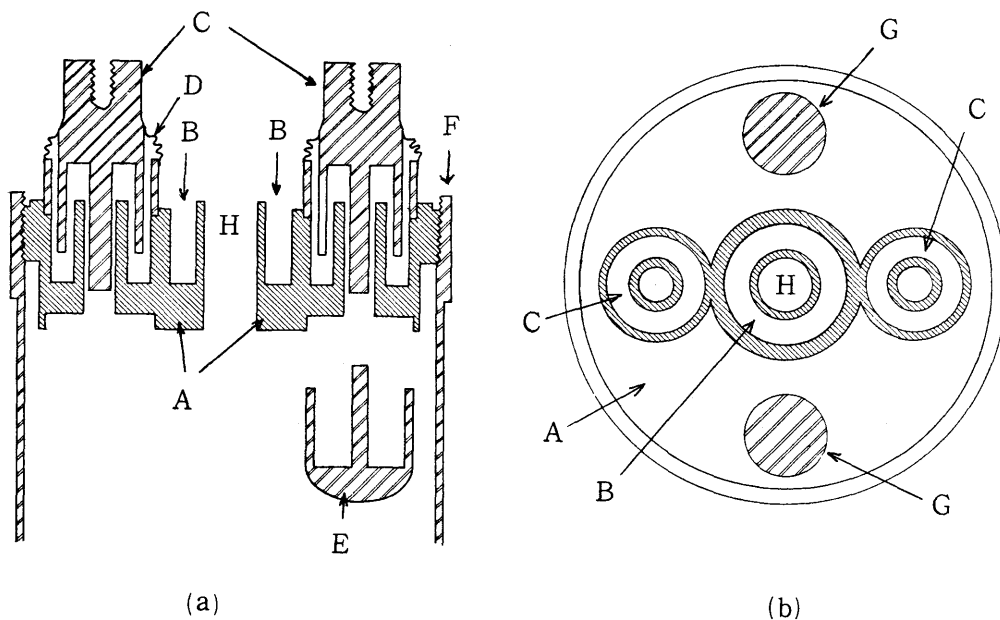


Fig.2.1 Design of the Teflon lid of the Teflon vessel: (a) side cross section, (b) plan. A, Teflon lid; B, annular ditch for mercury seal; C, mercury seal; D, polyethylene film; E, sample holder; F, wall of Teflon vessel; G, base of supporter; H, hollow for stirrer-shaft.

すなわち、攪拌機の回転軸の水銀シールの部分Bの溝を深くすることによって、水銀シールを完全なものとし、この溝の上部は広くして、水銀の逃げとした。水銀シールCはポリエチレンフィルムの柔軟な筒Dで空気のもれがないようにカバーし、溶媒中に固体試料容器Eを投下する前に固体試料の吸湿などが起こらないようにした。テフロン製の固体試料容器Eをテフロンのふたの内側に平滑な表面が密着して気密になるようにはめ込む方式に改めた。このことにより試料粉末が溶媒蒸気に触れることがなくなった。さらに試料容器の底に丸味をつけ、溶媒中に試料容器を投下後、固体試料容器が横転し、容器内の試料の完全溶解に要する時間を短縮した。

2.2.3 実験操作

試料の結晶粉末をテフロン製固体試料容器に充填し、混合セルに溶媒を入れた。ただし、比較側の混合セルには空の固体試料容器と試料側混合セルと同量の溶媒を用いた。これらの各試料と熱量測定系が熱平衡に達したことは、測定の際よりも高感度の増巾度で検出した記録紙上のベースラインにドリフトが認められず、比較側の混合セルと混合側のセルの間の熱起電力の差が最も小さくなったことにより確かめた。熱平衡に達した後、固体試料容器をベンゼン中に投下し、溶解熱ピークがベースラインに復帰したのち、測定熱量と同程度の面積のジュール熱を供給し、基準熱量とした。溶解熱の決定は基準熱量とのピーク面積の比較を重量法により行った。

2.2.4 国際標準系による熱量計の信頼度試験

先に述べたように、無限希釈の溶解熱を正確に測定するため、D1型を改良し、性能を向上させたので、この装置および測定法に個有の系統的誤差を評価するため、国際標準系としてIUPACで選定されている Tris(hydroxymethyl) - aminomethane (以後 THAM と略す) の 0.1 mol dm^{-3} 塩酸への溶解熱を精密

に測定した。298.15 K での測定結果を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Enthalpy of solution of the amount of substance n of
THAM in 50.0 cm³ of 0.100 mol dm⁻³ HCl solution at 298.15 K:
 m , mass of THAM

| No. | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{n}{\text{mmol}}$ | $\frac{-\Delta H}{\text{J}}$ | $\frac{-\Delta H_{\text{soln}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|--|
| 1 | 257.27 | 2.1238 | 63.297 | 29.804 |
| 2 | 251.49 | 2.0761 | 61.865 | 29.799 |
| 3 | 228.86 | 1.8893 | 56.255 | 29.776 |
| 4 | 120.92 | 0.9982 ₁ | 29.733 | 29.786 |
| 5 | 108.66 | 0.8970 ₀ | 26.736 | 29.806 |
| mean : | | | | 29.794 |
| | | | | $\sigma_m : \pm 0.006^a$ |
| | | | | $\sigma : \pm 0.013^b$ |

$$a \quad \sigma_m = \left[\left\{ 1/n(n-1) \right\} \sum_{i=1}^n d_i^2 \right]^{1/2}$$

$$b \quad \sigma = \left[\left\{ 1/(n-1) \right\} \sum_{i=1}^n d_i^2 \right]^{1/2}$$

この系は多くの研究者によって検討され、^{45, 47-49)} 標準値としては Wadsö⁴⁵⁾ の精度の高い値 $-(29.744 \pm 0.003) \text{ kJ mol}^{-1}$ が採用されている。本実験の結果は、この値と 0.17 % 以内で良く一致しただけでなく、最近 Rychlý, Pekárek⁵⁰⁾ によって再測定された粉碎試料による精密測定値 $-(29.790 \pm 0.013) \text{ kJ mol}^{-1}$ と完全に一致した。このように改良した熱量計ならびに測定法が非常に高い信頼度を有することを確認した。

2.3 実験結果

298.15 K において測定した *o*-, *m*-, *p*-テルフェニル結晶のベンゼンへの溶

Table 2.2 The enthalpies of solution of *o*-, *m*- and *p*-terphenyls in benzene at 298.15K: n_1 and n_2 represent the amounts of substances mixed^a; ΔH , the heats observed

| $\frac{n_1}{\text{mol}}$ | $\frac{n_2}{\text{mmol}}$ | $\frac{10^3 n_2}{n_1}$ | $\frac{\Delta H}{\text{J}}$ | $\frac{\Delta H_{\text{soln}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|---|
| benzene(1) + <i>o</i> -terphenyl(2) | | | | |
| 0.54166 | 1.9411 | 3.5836 | 30.54 | 15.73 |
| 0.55342 | 2.2901 | 4.1380 | 35.05 | 15.81 |
| 0.55530 | 2.3236 | 4.1845 | 36.01 | 15.50 |
| 0.55967 | 2.5841 | 4.6386 | 40.11 | 15.52 |
| 0.52578 | 2.5215 | 4.7957 | 39.14 | 15.52 |
| 0.59071 | 3.2600 | 5.5494 | 51.15 | 15.69 |
| 0.58098 | 3.3318 | 5.7680 | 52.33 | 15.71 |
| 0.50815 | 2.9653 | 5.8353 | 47.12 | 15.89 |
| 0.53661 | 3.3856 | 6.3091 | 53.30 | 15.75 |
| 0.40453 | 2.9086 | 7.2422 | 44.61 | 15.84 |
| 0.52017 | 4.3896 | 8.4388 | 67.98 | 15.63 |
| benzene(1) + <i>m</i> -terphenyl(2) | | | | |
| 0.55927 | 0.44557 | 0.79071 | 10.71 | 24.03 |
| 0.56118 | 0.48070 | 0.85659 | 11.50 | 23.92 |
| 0.55946 | 0.65164 | 1.1648 | 15.73 | 24.15 |
| 0.55929 | 1.3649 | 2.4356 | 32.65 | 23.97 |
| 0.55609 | 3.9834 | 7.1632 | 95.24 | 23.91 |
| 0.55607 | 4.3236 | 7.7753 | 104.7 | 24.21 |
| 0.55571 | 4.4651 | 8.0350 | 107.5 | 24.08 |
| 0.55853 | 4.5035 | 8.0631 | 107.7 | 23.91 |
| 0.53757 | 6.1757 | 11.488 | 148.3 | 24.02 |
| 0.53094 | 8.4877 | 15.986 | 204.7 | 24.12 |
| 0.51660 | 10.921 | 21.139 | 262.0 | 24.00 |
| 0.44730 | 10.225 | 22.859 | 244.5 | 23.92 |
| 0.42909 | 12.819 | 29.875 | 306.6 | 23.92 |

a $M_r(\text{C}_6\text{H}_6) = 78.1147$, $M_r(\text{C}_{18}\text{H}_{14}) = 230.312$

Table 2.2 - continued

| $\frac{n_1}{\text{mol}}$ | $\frac{n_2}{\text{mmol}}$ | $\frac{10^3 n_2}{n_1}$ | $\frac{\Delta H}{\text{J}}$ | $\frac{\Delta H_{\text{soln}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|---|
| benzene(1) + <i>p</i> -terphenyl(2) | | | | |
| 0.56337 | 0.31392 | 0.55722 | 9.863 | 31.42 |
| 0.56582 | 0.31714 | 0.56049 | 10.00 | 31.55 |
| 0.56172 | 0.32256 | 0.57423 | 10.12 | 31.37 |
| 0.56103 | 0.68186 | 1.2154 | 21.53 | 31.57 |
| 0.56450 | 1.38525 | 2.4540 | 43.36 | 31.30 |
| 0.56533 | 1.7953 | 3.1756 | 56.26 | 31.39 |
| 0.56550 | 2.1594 | 3.8186 | 67.67 | 31.34 |
| 0.56100 | 2.1623 | 3.8544 | 68.40 | 31.63 |

解熱の値を，溶解により生じた溶液の濃度とともに Table 2.2 に示した。

テルフェニル 1 モル当りの溶解熱の濃度依存性を Fig. 2.2 ～ 2.4 に示した。

得られた溶解熱 ΔH_{soln} を (2.1) 式の形式に最小二乗法で整理した。

$$\Delta H_{\text{soln}}/\text{kJ mol}^{-1} = a + b (n_2/n_1) \quad (2.1)$$

ここで n_1 , n_2 はそれぞれベンゼンおよびテルフェニルの量をモル数で表したものである。

得られたパラメーター a , b の値を Table 2.3 に与えた。Fig. 2.2 ～ 2.4 には (2.1) 式で整理した直線を図中に加えた。

さらに濃度依存性を検べる目的で *o*-および *m*-テルフェニルにつき，それぞれモル分率 $x_2 = 0.01 \sim 0.44$ および $x_2 = 0.03 \sim 0.15$ について測定した結果を Table 2.4 に示した。この場合は，測定には双子型微少熱量計 RCM-II 型 (3章参照) および D1 型を用いた。D1 型で測定した場合は逐次溶解によって，段階的に比較的濃い濃度まで測定した。Table 2.2 および 2.4 に与えたすべての値を最小二乗法で (2.1) 式の形に整理した結果，*o*-テルフェニルについては $a = 15.66$, $b = -0.3655$, $\sigma(\Delta H_{\text{soln}}) = 0.27 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり，*m*-テルフェニ

ルについては $a=24.00$, $b=0.4013$, $\sigma(\Delta H_{\text{soln}})=0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、全濃度範囲で大きな濃度変化は認められなかった。

Table 2.3 Values of the parameters for equation (2.1) and standard deviations

| Solute | a | b | $\sigma(\Delta H_{\text{soln}})^a/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------------------|-------|-------|---|
| <i>o</i> -terphenyl | 15.57 | 21.85 | 0.05 |
| <i>m</i> -terphenyl | 24.04 | -2.83 | 0.08 |
| <i>p</i> -terphenyl | 31.46 | -5.48 | 0.12 |

$$a \quad \sigma = \left[\left\{ 1/(n-1) \right\} \sum_{i=1}^n d_i^2 \right]^{1/2}$$

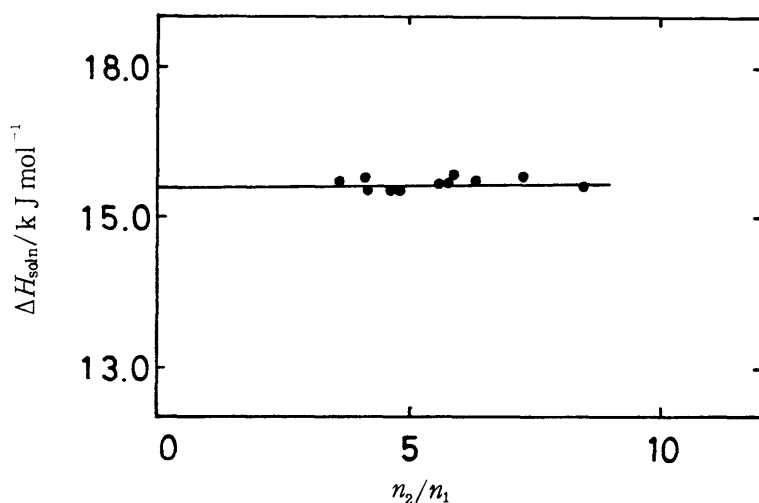


Fig. 2.2 The enthalpies of solution of a mole of *o*-terphenyl(2) in benzene(1) plotted against the molar ratio n_2/n_1 at 298.15K. Straight line is calculated from equation(2.1) with parameters from Table 2.3.

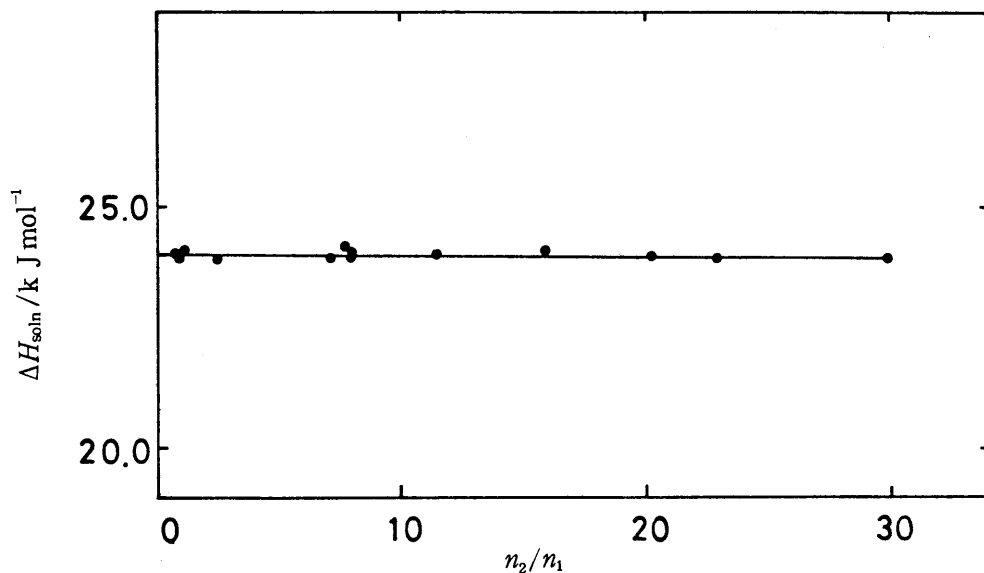


Fig. 2.3 The enthalpies of solution of a mole of *m*-terphenyl(2) in benzene(1) plotted against the molar ratio n_2/n_1 at 298.15K. Straight line is calculated from equation(2.1) with parameters from Table 2.3.

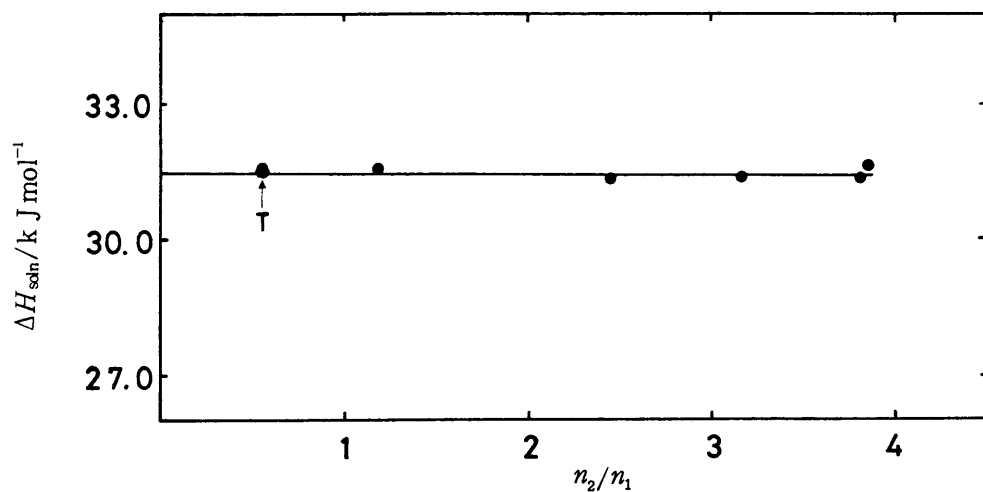


Fig. 2.4 The enthalpies of solution of a mole of *p*-terphenyl(2) in benzene(1) at 298.15K as a function of the molar ratio n_2/n_1 . Straight line is calculated from equation(2.1) with parameters from Table 2.3. T represents triple superposition of experimental values.

Table 2.4 Enthalpies of solution of *o*- and *m*-terphenyls in benzene at 298.15 K over the "relatively larger" concentration range: ΔH_{soln} means the enthalpy absorbed when one mole of solute is dissolved in pure benzene to give the resultant solution of the molar ratio $(n_2 + n'_2)/n_1$

| Initial solution | | Added solute | | | |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|
| $\frac{n_1}{\text{mol}}$ | $\frac{n_2}{\text{mmol}}$ | $\frac{n'_2}{\text{mmol}}$ | $\frac{\Delta H}{\text{J}}$ | $\frac{10^3(n_2 + n'_2)}{n_1}$ | $\frac{\Delta H_{\text{soln}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ |
| benzene(1) + <i>o</i> -terphenyl(2) | | | | | |
| * ^a 0.026206 | | 0.23877 | 11.810 | 9.096 | 15.68 |
| 0.52017 | 3.2820 | 1.1077 | 80.352 | 10.06 | 15.84 |
| 0.50420 | 4.2549 | 0.81751 | 89.321 | 11.65 | 15.67 |
| 0.48943 | 4.9237 | 0.77574 | 101.28 | 13.30 | 15.57 |
| 0.48931 | 5.5089 | 0.99740 | 114.59 | 13.31 | 15.51 |
| * 0.046636 | | 0.75380 | 12.053 | 16.16 | 15.99 |
| 0.55511 | 4.0168 | 3.3716 | 130.34 | 18.37 | 15.62 |
| * 0.044964 | | 0.79891 | 12.215 | 17.77 | 15.29 |
| 0.45430 | 6.6702 | 3.7381 | 163.7 | 20.768 | 15.75 |
| * 0.024542 | | 0.67391 | 10.690 | 27.460 | 15.86 |
| 0.50115 | 9.97091 | 3.2289 | 209.4 | 27.495 | 15.86 |
| * 0.033691 | | 1.0578 | 16.00 | 31.394 | 15.63 |
| 0.48008 | 6.6702 | 3.7381 | 249.9 | 34.551 | 15.82 |
| * 0.023437 | | 0.90668 | 14.37 | 38.686 | 15.85 |
| 0.45700 | 12.565 | 3.2247 | 289.7 | 41.650 | 15.85 |
| * 0.031385 | | 1.3462 | 20.67 | 42.894 | 15.35 |
| * 0.022675 | | 1.0396 | 15.92 | 45.848 | 15.32 |
| 0.42215 | 17.580 | 3.5327 | 332.5 | 50.014 | 15.75 |
| 0.49820 | 23.846 | 2.9317 | 420.9 | 56.802 | 15.75 |
| 0.45853 | 26.045 | 3.2928 | 462.2 | 63.984 | 15.77 |
| 0.44459 | 28.447 | 3.1600 | 497.6 | 68.264 | 15.77 |
| 0.43304 | 30.785 | 3.1705 | 535.6 | 78.413 | 15.72 |
| 0.41747 | 32.736 | 3.2581 | 571.2 | 86.214 | 15.74 |

a The data with an asterisk were obtained by using the rocking calorimeter, RCM-II.

Table 2.4 – continued

| Initial solution | | Added solute | ΔH | $10^3(n_2+n_2')$ | ΔH_{soln} |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------|------------------|--------------------------|
| $\frac{n_1}{\text{mol}}$ | $\frac{n_2}{\text{mmol}}$ | $\frac{n_2'}{\text{mmol}}$ | J | n_1 | kJ mol^{-1} |
| * 0.023357 | | 4.0756 | 64.99 | 174.49 | 15.95 |
| * 0.017691 | | 4.2583 | 67.08 | 240.70 | 15.75 |
| * 0.012677 | | 5.1944 | 82.00 | 409.76 | 15.79 |
| * 0.013402 | | 6.9054 | 110.1 | 515.24 | 15.59 |
| * 0.011077 | | 8.8463 | 132.9 | 798.65 | 15.02 |
| benzene(1) + <i>m</i> -terphenyl(2) | | | | | |
| 0.49925 | 10.554 | 4.5029 | 362.4 | 30.159 | 24.07 |
| 0.42782 | 12.781 | 3.0633 | 378.7 | 37.034 | 23.90 |
| 0.47873 | 14.744 | 4.2273 | 468.2 | 40.429 | 24.19 |
| 0.39810 | 14.744 | 4.2273 | 452.1 | 47.653 | 23.83 |
| 0.45987 | 17.535 | 4.5371 | 555.3 | 50.275 | 24.01 |
| 0.37994 | 18.070 | 3.8586 | 529.2 | 57.828 | 24.13 |
| 0.44484 | 22.373 | 4.0630 | 633.6 | 59.429 | 23.97 |
| 0.36594 | 21.161 | 4.0319 | 607.4 | 68.847 | 24.21 |
| 0.35428 | 24.391 | 2.8407 | 657.4 | 76.865 | 24.16 |
| 0.31524 | 24.232 | 3.8028 | 673.5 | 88.927 | 24.03 |
| 0.30388 | 27.023 | 2.5655 | 710.9 | 97.368 | 24.03 |
| 0.29147 | 28.380 | 4.9800 | 803.9 | 114.46 | 24.10 |
| 0.28076 | 32.135 | 5.0051 | 895.3 | 132.28 | 24.11 |
| 0.26595 | 35.181 | 4.7046 | 955.7 | 149.97 | 23.96 |
| 0.24202 | 36.296 | 4.7803 | 983.7 | 169.72 | 23.95 |

2.4 考 察

o-, *m*-, *p*-テルフェニルのベンゼンへの無限希釈溶解熱 $\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}$ の値は (2.1) 式のパラメーター a の値として得られる (Table 2.3 に示した)。従来, *o*-, *m*-, *p*-テルフェニルのベンゼンへの溶解熱は溶解度の温度変化から得られた不確かなデータしか存在しなかったが, 以上のように直接測定による正確なデータが得られたので, テルフェニルとベンゼンとの間の分子間相互作用の程度を知るため溶媒和エンタルピーの決定を行った。

298.15 K における溶媒和エンタルピーを求めるためには, 298.15 K における各テルフェニル結晶の昇華熱の値が必要であるが, 298.15 K のテルフェニル結晶の昇華熱のデータは広範な検索にもかかわらず, 文献上には見出されなかった。しかしながら, *m*-および *p*-テルフェニルについては, それぞれ 313 ~ 363 K, 333 ~ 393 K の範囲で結晶の蒸気圧測定⁵¹⁾ が行なわれているので, それより得られた昇華熱 (それぞれ, 118.9 kJ mol⁻¹ および 120.6 kJ mol⁻¹) に熱容量変化に伴う補正を行ない 298.15 K における昇華熱の値を得た。

ところが *o*-テルフェニルについては信頼出来る昇華熱のデータがないので, (2.2) 式を用いて 298.15 K における昇華熱を計算した。

$$\Delta H_{\text{subl}} = \int_{298.15}^{T_m} \Delta C_p \, dT + \Delta H_m (329.35 \text{ K}) + \int_{T_m}^{373.15} \Delta C'_p \, dT + \Delta H_v (373.15 \text{ K}) \quad (2.2)$$

ここで

$$\Delta C_p = C_p (\text{crystal}) - C_p (\text{gas}) \quad (2.3)$$

$$\Delta C'_p = C_p (\text{liquid}) - C_p (\text{gas}) \quad (2.4)$$

である。*o*-テルフェニル結晶の 170 K から融点までの熱容量は Chang⁵²⁾ らによって

$$C_p (\text{crystal}) = (0.9185 T) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (2.5)$$

と与えられており, 330 K から 360 K の液体の熱容量は Chang⁵²⁾ らのデータを

用いて、最小二乗法により

$$C_p(\text{liquid}) = (172.086 + 0.6597 T) \quad \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \quad (2.6)$$

と得られた。気体の *o*-テルフェニルの熱容量は、300 ~ 700 K の範囲で Dobratz⁵³⁾ によって報告されている統計力学的な推算式を用いて計算した結果、(2.7) 式が得られた。

$$C_p = (-116.9 + 1.3139 T - 0.65629 \times 10^{-3} T^2) \quad \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \quad (2.7)$$

o-テルフェニルの融解熱 ΔH_m は Chang⁵²⁾ らによって、329.35 K で 17.19 kJ mol⁻¹、蒸発熱 ΔH_v は Reiter⁵⁴⁾ らによって 373.15 K では 71.5 kJ mol⁻¹ と報告されているので、298.15 K の昇華熱 ΔH_{subl} は (2.2) 式を用いて、次のような結果が得られた。

$$\Delta H_{\text{subl}} = 1.8 + 17.19 + 6.1 + 71.5 = 96.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (2.8)$$

これらの $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ 、 ΔH_{subl} のデータから液体ベンゼン中へのテルフェニル蒸気の溶媒和エンタルピー $\Delta H_{\text{solv}}^\infty$ を (2.9) 式

$$\Delta H_{\text{solv}}^\infty = \Delta H_{\text{soln}}^\infty - \Delta H_{\text{subl}} \quad (2.9)$$

を用いて求めた結果を Table 2.5 にまとめた。比較のためにベンゼンとビフェニルの値^{56, 57)} をも示した。ベンゼンの値は 298.15 K における蒸発エンタルピーであり、気体ベンゼンが液体ベンゼン中に凝縮したときに吸収する熱量である。ビフェニルの値は測定が古いので () で示した。

以上の結果、溶解エンタルピーについては、その吸熱量は *p*-テルフェニル > *m*-テルフェニル > ビフェニル > *o*-テルフェニルの順に減少し、エンタルピーのみの立場からは *p*-テルフェニル結晶が最も溶解し難く、*o*-テルフェニルが最も溶解し易いことが判明した。溶媒和エンタルピーは気体のテルフェニル分子あるいはビフェニル分子がベンゼン中に溶解したときのエンタルピー変化であり、テルフェニル分子あるいはビフェニル分子がベンゼン分子によって取囲まれた際のエンタルピー的な安定化の大きさを示すものである。この安定化の大きさは、

$$m\text{-テルフェニル} > p\text{-テルフェニル} > o\text{-テルフェニル} > \text{ビフェニル}$$

Table 2.5 Enthalpies of solution and of solvation in benzene,
and enthalpies of sublimation of pure substances at 298.15K

| Solute | $\frac{\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta H_{\text{subl}}^{\text{b}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ | $\frac{-\Delta H_{\text{solv}}^{\infty}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ |
|---------------------|--|--|---|
| <i>o</i> -terphenyl | 15.5 ₇ ^a | 97 ± 1 | 81 |
| <i>m</i> -terphenyl | 24.0 ₄ ^a | 120 ± 1 | 96 |
| <i>p</i> -terphenyl | 31.4 ₆ ^a | 113 ± 2 | 82 |
| biphenyl | (18.3) ⁵⁶⁾ | 81.8 ± 0.4 ⁵⁵⁾ | (64) |
| benzene | — | — | 34 ^c |

a: The standard deviation is shown in Table 2.3.

b: The cited values of uncertainties are estimated ones.

c: Obtained from the enthalpy of evaporation at 298.15K, 34.1
kJ mol⁻¹, which was calculated from the Antoine parameters,
B = 1210.471 and C = 220.692.⁸¹⁾

の順に減少することが明らかになった。

また、同時に、気体のテルフェニル分子が 298.15 K の結晶になることによるエンタルピー的安定化は *p*-テルフェニル > *m*-テルフェニル > *o*-テルフェニル > ビフェニルの順であることも明らかになった。以上のように *o*-テルフェニルは理想気体状態からベンゼン中に溶解したとき、さらに結晶になったときも、テルフェニル異性体中でもっとも安定化の少ない物質であることが明らかになった。このことは、分子構造からみて、*o*-テルフェニルがテルフェニル異性体中で分子間の接触表面積が最も小さく、そのためモル当りの相互作用による安定化が小さ

いものと考えれば理解出来る。そこで、ベンゼン、ビフェニル、*o*-、*m*-、*p*-テルフェニル分子の表面積を Fig. 2.5 に点線で示した様なモデルを使って概算した。ベンゼンは (a) の様に $3.4 \text{ \AA}^{(58)}$ の厚みを持った円板として考えた。

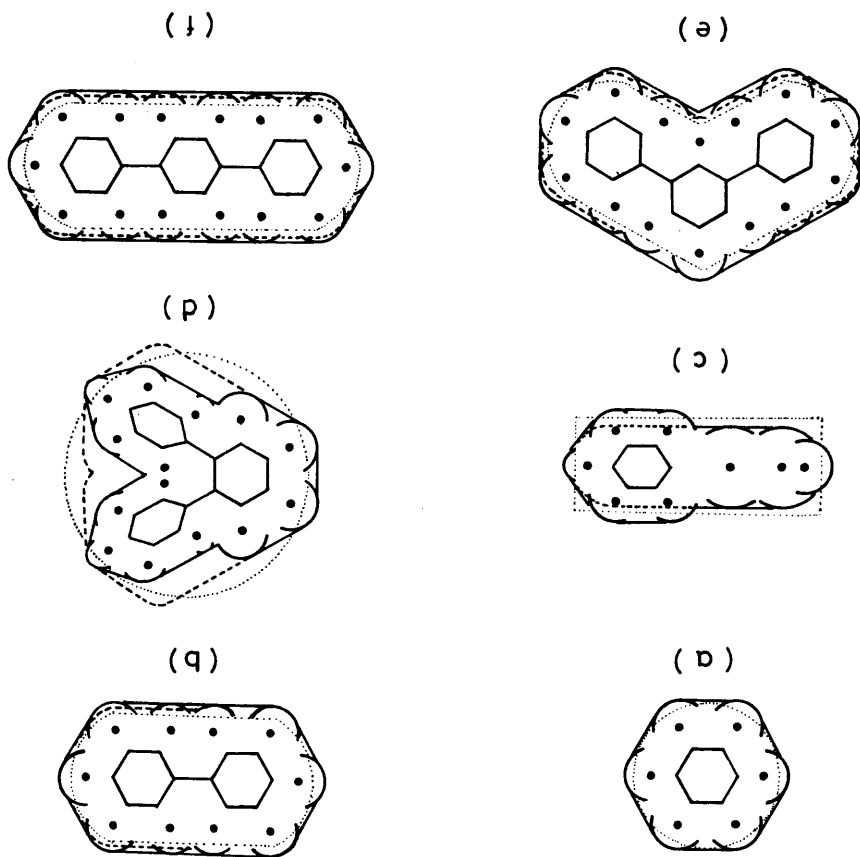
水素の van der Waals 半径 1.2 \AA ，C-H 結合距離 1.085 \AA ，ベンゼン環の C-C 結合距離 1.397 \AA は Pauling の値⁽⁵⁸⁾を用いた。

その結果，半径 3.082 \AA の Fig. 2.5 (a) の様な円板の表面積として 188.6 \AA^2 を得た。ビフェニルおよび *p*-テルフェニルは Fig. 2.5 (b)，(f) のようにフェニル基が立体障害なしに化学結合しているとしてベンゼンの円板をもとにして計算した。また *m*-テルフェニルは Fig. 2.5 (e) の様に中心のベンゼン核に 120° で2つのフェニル基が結合しているので，これによる減少分および増加分を別々に計算し，ベンゼンの円板をもとにして求めた。一方 *o*-テルフェニルはフェニル基が母核ベンゼンと $44 \sim 63^\circ$ でねじれており⁽⁸⁷⁾ Fig. 2.5 (c)，(d) の様になっているので仮りに円板と近似して，表面積を求め，Table 2.6 にまとめた。

Table 2.6 Values of the enthalpy of solvation devided by the ratio of the surface area of a molecule to that of benzene molecule at 298.15K

| | Surface area $\frac{\text{\AA}^2}{\text{\AA}}$ | Ratio of surface area:r | $\frac{-(\Delta H_{\text{solv}}^\infty - RT)}{\text{kJ mol}^{-1}}$ | $\frac{-(\Delta H_{\text{solv}}^\infty - RT)r^{-1}}{\text{kJ mol}^{-1}}$ |
|---------------------|--|-------------------------------|--|--|
| benzene | 189 | 1 | 34 | 34 |
| biphenyl | 302 | 1.60 | 64 | 40 |
| <i>o</i> -terphenyl | 409 | 2.17 | 81 | 37.3 |
| <i>m</i> -terphenyl | 446 | 2.37 | 96 | 40.5 |
| <i>p</i> -terphenyl | 478 | 2.53 | 82 | 32.4 |

Fig. 2.5 Van der Waals repulsion envelopes: (a), benzene; (b), biphenyl; (c), *o*-terphenyl viewed in the plane of the middle ring; (d), *o*-terphenyl viewed above the plane of the middle ring; (e), *m*-terphenyl; (f), *p*-terphenyl. In (b), (e) and (f), the broken lines indicate the effect on these envelopes of rotation of the rings with respect to each other to the most preferred position. In (c) and (d), the broken lines show the repulsion envelopes for a planar *o*-terphenyl molecule and indicate the serious steric interaction which would occur if planarity were attained. In each case, dotted line shows the envelope which had been used for the calculation of the surface area of the molecule.



298.15 Kにおける蒸気圧は非常に小さいので蒸発に伴う PV の仕事は RT で近似され、接触対の数は分子間に空隙があまり存在しなければ、ほぼオリゴフェニルの表面積に比例するので、ベンゼンの表面積に対する表面積の比で除した溶媒和に際してのエンタルピー変化^{*}の値 $-(\Delta H_{\text{soln}}^{\infty} - RT)/r$ の比較を行った。その結果は Table 2.6 に示したように m -テルフェニル、ビフェニル $>$ o -テルフェニル $>$ p -テルフェニルの順となった。次いで、これと同様な取扱を分子表面積で比較する代りに、分子に隣接する最近接分子との接触対の数を仮定して行った。液相中においてモノマーの平均の接触対の数を z で表わすと、 r -マーの平均の接触対の数 qz は

$$qz = rz - (2r - 2) \quad (2.10)$$

で与えられる¹⁾。

一般に、X線回折のデータより求めた動径分布関数より、液体では融点付近においては分子間あるいはセグメント間の平均距離は結晶の場合とあまり変化していないが、最近接分子の数 z は小さくなっていることが知られている。ベンゼンの結晶においては各分子は12個の最近接分子をもっており、隣接分子と殆んど直角に近い軸をもった6枚歯のベベル・ギヤーのようにかみ合っており⁵⁹⁾、融解に伴う体積増加は13.4%²⁵⁾である。以上を考慮して298 Kの液体ベンゼン中での平均の接触対の数を11とし、オリゴフェニルの平均の接触対の数 qz を算出し Table 2.7 に示した。これらの値を用いて1接触対あたりの溶媒和に際してのエンタルピー変化を求めると Table 2.7 に与えたような結果が得られた。エンタルピーの安定化の順序は先と同様、 m -テルフェニル、ビフェニル $>$ o -テルフェニル $>$ p -テルフェニル の順になった。また、その値より、 o -テルフェニル-ベンゼン系はベンゼン分子がベンゼン分子によって取囲まれた場合と同程度の安定化を示し、この系が殆んど無熱系に近いことが予想されるが、このことは第3章で得

* 蒸気から液体になる際の $P\Delta V$ の寄与は考慮したが、過剰容積のデータが著者の測定した o -テルフェニル-ベンゼン系のみしかないので、内部エネルギー変化に換算し得なかった。

Table 2.7 Energetic interactions between the oligophenylys and benzene at 298.15K : qz represents the mean value of the number of contact sites of a solute molecule with nearest neighbors

| Solute | χ_H^a | qz [z = 11] | $\frac{-(\Delta H_{\text{sol}}^\infty - RT^b)/qz}{\text{kJ mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta H_v^c}{\text{kJ mol}^{-1}}$ [373.2 K] [298.2 K] ^d |
|---------------------|---------------------------|------------------|--|---|
| <i>o</i> -terphenyl | 0.07 | 27 | 2.9 | 71.5 [75] |
| <i>m</i> -terphenyl | 0.11 ~ 0.3 ¹³⁾ | 29 | 3.2 | 80 [84] |
| <i>p</i> -terphenyl | 2.7 ¹⁴⁾ | 29 | 2.7 | 85 [89] |
| biphenyl | 0.19 ⁶⁶⁾ | 20 | (3.1) | 58 [62] |
| benzene | — | 11 | 2.9 | |

a: The Flory-Huggins interaction enthalpy parameter described in chapter 3.

b: RT means the PV -work done by a mole of solute on evaporation.

c: Calculated from the three-constant equations of vapor pressures⁵⁴⁾.

d: Obtained by distant extrapolation.

た希釈熱測定の結果求められた Flory-Huggins の相互作用パラメーター χ_H の値が非常に小さい事実とよく一致している。*m*-テルフェニル-ベンゼン系では *m*-テルフェニル-ベンゼン対の安定化がベンゼン-ベンゼン対の安定化をかなり上まわっている。しかしながら、この系の相互作用パラメーターは Table 2.7 に示したように正（吸熱）であり、このことは溶液中での *m*-テルフェニルどうしの接触対の安定化が大きいことを暗示している。これは Table 2.7 の最後の欄に示した液体の蒸発熱から矛盾しないことがわかる。*p*-テルフェニル-ベンゼン系では、*p*-テルフェニル-ベンゼン対の安定化はベンゼン-ベンゼン対よりも小さく、更に蒸発熱からわかるように *p*-テルフェニルどうしの安定化が大きいと、混合に伴うエンタルピー的不安定化が大きいことがわかる。この点についても希釈熱より得られている χ_H の値が正の大きい値を有している事実と良く一致している。ビフェニル-ベンゼン系は *m*-テルフェニル-ベンゼン系と同様である。

第3章 希 釈 熱 測 定

3.1 序 論

溶液中における分子間の相互作用エネルギーは、成分液体を混合したときに吸収または放出される熱量の測定により推定される。しかしながら *o*-テルフェニルは結晶であるため、この系の混合熱は直接測定することが出来ない。そこで、ある濃度の溶液に純ベンゼンを加えて希釈したときに吸収される希釈熱を精度良く測定することにより、ベンゼン-ベンゼン間、*o*-テルフェニル-*o*-テルフェニル間、およびベンゼン-*o*-テルフェニル間の分子間相互作用の差に関しての知見を得る目的で本実験を行った。⁶⁰⁾

3.2 実 験

3.2.1 試 料

ベンゼン及び *o*-テルフェニルは第1章に記した方法で精製した。

水銀（和光純薬工業 KK，特級）は常法に従って、先ず溶かし込んでいる他の卑金属を除くため、3～5週間の空気酸化を行なった後、ピンホールを開けたろ紙でろ過し、ろ紙上に何も残らなくなるまでろ過を繰返した。次にオストワルド洗浄塔によって、2%の硝酸水溶液、蒸留水の順で、それぞれ10回以上洗浄を繰返した。水銀はピンホールを開けたろ紙で何度もろ過を行なって、おおよそ乾燥させ、重金属及び吸着水などを除去するため、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa で真空蒸留した。精製水銀は二重栓つきフラスコ内で、窒素で置換した雰囲気中に保存した。

3.2.2 装 置

希釈熱の測定に使用した熱量計は⁶¹⁾ 応用電気研究所製の伝導型の双子型回転式微少熱量計、RCM-INを改良したもの(以後 RCM-II と略す)である。この熱量計の熱浴である 50kg のアルミニウムブロックの周囲に $\pm 0.0002\text{ K}$ に制御された恒温水を循環することによって、さらに安定度の高い恒温が得られる。双子型熱量計の比較側と測定側との微少な温度差の検出はサーモジュール(熱起電力 6.5 mV/K)により行った。また、上記恒温循環水の温度制御はシャープ製熱電恒温水循環装置 TE-12 K および、高感度のアセトン-水銀ローリーを備えたバッファー用の恒温槽 (130 dm^3) を用いて行った。これらの熱量測定装置全体は $\pm 0.02\text{ K}$ の恒温室内に配置し、RCM-II 本体は、さらにビニールシートで作られた簡易空気恒温槽中に設置した。

混合によって生じた混合熱による測定側セルの温度変化は、応用電気研究所製高感度直流増巾器 K 4333 型によってフルレンジ $100\sim 1\mu\text{V}$ まで増巾し、理化電気工業 KK 製 B-140 型記録計により記録した。なお、本熱量計の信頼性試験は既に行われており、ベンゼン-四塩化炭素系の標準系について、標準偏差 0.1 Jmol^{-1} で混合熱が測定できることが示された。⁶²⁾

3.2.3 実験操作および熱量の決定

熱量の測定は精製した水銀を Fig. 3.1 の液-液型セルに注射器で空気が残らない様に満たしておき、セル裏側の平面スリ合わせ部分に熱伝導用シリコーングリス(信越化学 K-K)を塗り、熱量計のセルホルダーに密着させて、双子型熱量計にセットした。次に針先を湾曲させた注射器で純ベンゼンと *o*-テルフェニルのベンゼン溶液をそれぞれ、約 1.5 cm^3 ずつ隔壁の左右に注入した。また比較側のセルには約 1.5 cm^3 ずつの同量のベンゼンを注入した。熱量計内の試料が熱平衡に達したことは、増巾器の感度を測定時より上げて、ドリフトがなくなったことによ

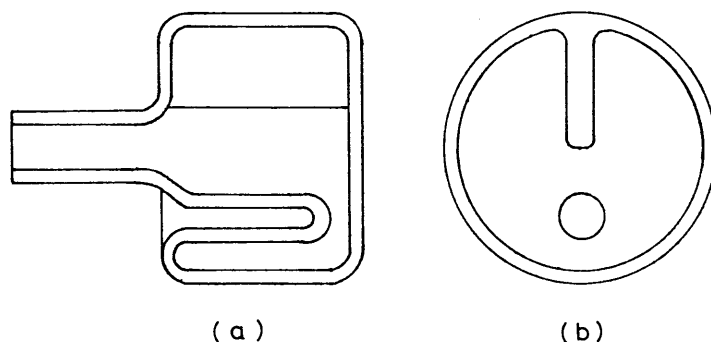


Fig. 3.1 Pyrex mixing vessel: (a), side view; (b), front view

り確めた。その後、熱量計を静かに回転し、混合容器内で試料液体を隔壁移動させる事により混合を行なった。混合は右左4回ずつ計8回、静かな回転を繰返すことによって行なった。混合熱の発生によるレコーダー上の熱起電力の曲線がベースラインに復帰したのち、同様な攪拌を繰返し、攪拌熱以外の熱の発生がない事を確認した。この攪拌に基づく熱量を、実測の混合熱より差引き、混合熱を決定した。非常に希薄な濃度での測定に使う水銀は、分液漏斗で純ベンゼンと振とうし、ベンゼンと分離し、ピンホールを開けたろ紙でろ過したものを混合セル内に入れて、前と同じ操作を行なった。

発生した熱量は記録紙上に描かれた温度差（熱起電力）-時間曲線の面積より決定した。すなわち、測定熱量と同程度でピークの形が類似したピークを与えるように、混合セル内に設けられたヒーターに適当なワット数の直流電流を一定時間供給し、この既知のジュール熱に対応するピーク面積と測定面積を重量法で比較することにより熱量を決定した。

重量法による熱量の決定に際しては、ピーク面積とはほぼ同程度の一定面積を同じ紙より切り取り、紙の厚み、吸湿などの補正を行なった。3 μ V フルスケール、6cm/h のチャートスピードで 88.197mJ のジュール熱のピークを切り取り、秤量後上記の補正を行った結果を Table 3.1 に示した。

Table 3.1 Deviation of the mass of cutted sensitive papers.

| <u>Mass</u> g | <u>Deviation</u> g | <u>Deviation</u> % | | |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------|
| 0.41472 | -0.00040 | -0.10 | mean standard deviation | 0.41432g 0.00014g |
| 0.41465 | -0.00033 | -0.08 | | |
| 0.41474 | -0.00042 | -0.10 | | |
| 0.41418 | 0.00014 | 0.03 | | |
| 0.41383 | 0.00049 | 0.12 | | |
| 0.41364 | 0.00068 | 0.16 | | |
| 0.41469 | -0.00037 | -0.09 | | |
| 0.41369 | 0.00063 | 0.15 | | |
| 0.41469 | -0.00037 | -0.09 | | |
| 0.41434 | 0.00020 | 0.05 | | |

この様に感光紙の切取り誤差は 0.16% 以内で切取ることができた。

3.3 実験結果

ベンゼン-*o*-テルフェニル系の希釈熱の測定結果を Table 3.2 に示した、これからわかるように、この系の希釈熱は 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 K のすべての温度で吸熱であった。このことは他の *m*-テルフェニル-ベンゼン系、¹³⁾ *p*-テルフェニル-ベンゼン系¹⁴⁾ の場合と同じであり、希釈熱の大きさは同じ濃度でこれら 3 つの異性体について比較すると、ベンゼン-*o*-テルフェニル系が最も小さいことが明らかになった。

Table 3.2 Enthalpies of dilution $\Delta H_{\text{dil}}(\phi_2^i \rightarrow \phi_2^f)$ of *o*-terphenyl in benzene by addition of n_1 of benzene (m : mass of the initial solution), and values of $\Delta H_{\text{dil}}/RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1$ at various temperatures

| ϕ_2^i | ϕ_2^f | $\frac{m}{g}$ | $\frac{\Delta n_1}{\text{mol}}$ | $\frac{\Delta H_{\text{dil}}}{J}$ | $\frac{\Delta H_{\text{dil}}}{RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1}$ |
|------------------------|------------|---------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| $T = 288.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 0.6197 | 0.3037 | 1.5147 | 0.01768 | 0.6613 | 0.0830 |
| 0.5703 | 0.2860 | 1.4506 | 0.01634 | 0.5294 | 0.0829 |
| 0.4978 | 0.2454 | 1.4717 | 0.01740 | 0.4342 | 0.0853 |
| 0.4531 | 0.2200 | 1.4243 | 0.01752 | 0.3677 | 0.0879 |
| 0.3916 | 0.1745 | 1.4703 | 0.01750 | 0.2478 | 0.0865 |
| 0.3205 | 0.1526 | 1.3695 | 0.01798 | 0.1786 | 0.0848 |
| 0.3130 | 0.1541 | 1.4089 | 0.01736 | 0.1705 | 0.0850 |
| 0.2619 | 0.1264 | 1.3971 | 0.01809 | 0.1265 | 0.0882 |
| 0.2407 | 0.1167 | 1.4303 | 0.01742 | 0.1041 | 0.0899 |
| 0.2103 | 0.1076 | 1.3871 | 0.01721 | 0.08659 | 0.0899 |
| 0.1205 | 0.05953 | 1.3678 | 0.01745 | 0.02655 | 0.0885 |
| $T = 293.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 0.6313 | 0.4681 | 1.7557 | 0.02100 | 0.8155 | 0.0828 |
| 0.6128 | 0.4681 | 1.7693 | 0.02166 | 0.7636 | 0.0817 |
| 0.5868 | 0.4363 | 1.7503 | 0.02097 | 0.7189 | 0.0839 |
| 0.5143 | 0.3813 | 1.7313 | 0.02123 | 0.5677 | 0.0865 |
| 0.5137 | 0.3830 | 1.7257 | 0.02046 | 0.5587 | 0.0859 |
| 0.4829 | 0.3598 | 1.7346 | 0.02077 | 0.4623 | 0.0799 |
| 0.4483 | 0.3372 | 1.7136 | 0.02075 | 0.4137 | 0.0807 |
| 0.3159 | 0.2342 | 1.6358 | 0.02089 | 0.2011 | 0.0811 |
| 0.2942 | 0.2239 | 1.4231 | 0.01788 | 0.1517 | 0.0781 |
| 0.1936 | 0.1444 | 1.3819 | 0.01945 | 0.07135 | 0.0816 |
| 0.1549 | 0.1115 | 1.6484 | 0.02110 | 0.04837 | 0.0867 |
| 0.1400 | 0.1046 | 1.3453 | 0.01708 | 0.03338 | 0.0828 |
| 0.1313 | 0.09835 | 1.4010 | 0.01756 | 0.02854 | 0.0777 |
| 0.1165 | 0.08378 | 1.2926 | 0.01734 | 0.02146 | 0.0854 |
| 0.1148 | 0.08292 | 1.3362 | 0.01744 | 0.02095 | 0.0771 |
| 0.1078 | 0.08018 | 1.3528 | 0.01782 | 0.02034 | 0.0827 |
| 0.09591 | 0.06953 | 1.0852 | 0.01756 | 0.01383 | 0.0782 |
| 0.07395 | 0.05484 | 1.3107 | 0.01765 | 0.008709 | 0.0766 |

Table 3.2 - continued

| ϕ_2^i | ϕ_2^f | $\frac{m}{g}$ | $\frac{\Delta n_1}{\text{mol}}$ | $\frac{\Delta H_{\text{dil}}}{J}$ | $\frac{\Delta H_{\text{dil}}}{RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1}$ |
|------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| $T = 298.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 0.722 ₆ | 0.369 ₇ | 2.076 ₈ | 0.02171 | 0.931 ₄ | 0.064 ₈ |
| 0.678 ₆ | 0.334 ₆ | 1.875 ₇ | 0.02130 | 0.856 ₀ | 0.071 ₄ |
| 0.678 ₂ | 0.346 ₇ | 2.032 ₀ | 0.02147 | 0.854 ₄ | 0.068 ₃ |
| 0.616 ₃ | 0.313 ₂ | 1.971 ₈ | 0.02137 | 0.711 ₃ | 0.069 ₆ |
| 0.608 ₆ | 0.306 ₈ | 1.981 ₈ | 0.02185 | 0.620 ₁ | 0.061 ₃ |
| 0.584 ₁ | 0.292 ₈ | 1.932 ₂ | 0.02167 | 0.682 ₈ | 0.074 ₃ |
| 0.556 ₇ | 0.272 ₀ | 1.455 ₉ | 0.01757 | 0.447 ₂ | 0.067 ₈ |
| 0.520 ₂ | 0.252 ₆ | 1.817 ₈ | 0.02199 | 0.501 ₇ | 0.070 ₀ |
| 0.434 ₄ | 0.215 ₇ | 1.484 ₃ | 0.01757 | 0.273 ₁ | 0.067 ₁ |
| 0.419 ₉ | 0.171 ₈ | 1.817 ₈ | 0.02292 | 0.299 ₂ | 0.073 ₁ |
| 0.369 ₇ | 0.191 ₀ | 1.694 ₉ | 0.02135 | 0.257 ₄ | 0.068 ₉ |
| 0.379 ₀ | 0.191 ₀ | 1.377 ₈ | 0.01739 | 0.218 ₀ | 0.072 ₉ |
| 0.287 ₉ | 0.141 ₀ | 1.337 ₂ | 0.01671 | 0.118 ₀ | 0.070 ₂ |
| 0.234 ₇ | 0.118 ₆ | 1.382 ₃ | 0.01642 | 0.076 ₃₃ | 0.067 ₄ |
| 0.196 ₉ | 0.099 ₂₉ | 1.831 ₈ | 0.02202 | 0.075 ₅₁ | 0.070 ₈ |
| 0.193 ₄ | 0.094 ₇₂ | 1.366 ₄ | 0.01743 | 0.051 ₈₅ | 0.065 ₅ |
| 0.169 ₈ | 0.082 ₄₆ | 1.343 ₁ | 0.01751 | 0.046 ₈₇ | 0.075 ₈ |
| 0.167 ₈ | 0.081 ₂₁ | 1.313 ₁ | 0.01698 | 0.044 ₆₉ | 0.067 ₉ |
| 0.155 ₁ | 0.071 ₂₄ | 1.801 ₈ | 0.02459 | 0.046 ₆₉ | 0.069 ₃ |
| 0.144 ₀ | 0.072 ₉₁ | 1.331 ₂ | 0.01607 | 0.030 ₇₈ | 0.073 ₆ |
| 0.142 ₂ | 0.068 ₀₇ | 1.679 ₉ | 0.02267 | 0.037 ₄₀ | 0.069 ₄ |
| 0.122 ₉ | 0.062 ₄₀ | 1.420 ₄ | 0.01713 | 0.023 ₁₆ | 0.071 ₁ |
| 0.121 ₃ | 0.061 ₃₆ | 1.354 ₀ | 0.01648 | 0.030 ₃₅ | 0.066 ₉ |
| 0.087 ₉₄ | 0.042 ₇₈ | 1.294 ₂ | 0.01714 | 0.010 ₈₄ | 0.067 ₈ |
| 0.086 ₉₀ | 0.042 ₁₇ | 1.288 ₃ | 0.01717 | 0.010 ₅₁ | 0.067 ₄ |
| $T = 303.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 0.618 ₆ | 0.302 ₉ | 1.455 ₈ | 0.01743 | 0.517 ₈ | 0.062 ₉ |
| 0.600 ₄ | 0.296 ₇ | 2.011 ₁ | 0.02308 | 0.631 ₄ | 0.060 ₉ |
| 0.534 ₅ | 0.260 ₀ | 1.913 ₆ | 0.02296 | 0.514 ₁ | 0.063 ₉ |
| 0.530 ₄ | 0.263 ₆ | 1.917 ₃ | 0.02207 | 0.502 ₉ | 0.064 ₈ |
| 0.495 ₅ | 0.249 ₁ | 1.859 ₄ | 0.02108 | 0.450 ₁ | 0.068 ₆ |
| 0.436 ₈ | 0.208 ₂ | 1.872 ₈ | 0.02245 | 0.333 ₂ | 0.064 ₇ |
| 0.423 ₆ | 0.207 ₂ | 1.790 ₂ | 0.02175 | 0.309 ₇ | 0.064 ₄ |

Table 3.2 - continued

| ϕ_2^i | ϕ_2^f | $\frac{m}{g}$ | $\frac{\Delta n_1}{\text{mol}}$ | $\frac{\Delta H_{\text{dil}}}{J}$ | $\frac{\Delta H_{\text{dil}}}{RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1}$ |
|------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| 0.422 ₈ | 0.206 ₇ | 1.873 ₃ | 0.02280 | 0.326 ₄ | 0.065 ₀ |
| 0.348 ₇ | 0.170 ₇ | 1.823 ₅ | 0.02250 | 0.216 ₆ | 0.064 ₂ |
| 0.318 ₁ | 0.152 ₈ | 1.896 ₇ | 0.02440 | 0.203 ₂ | 0.068 ₀ |
| 0.293 ₆ | 0.143 ₇ | 1.796 ₈ | 0.02245 | 0.152 ₆ | 0.063 ₉ |
| 0.234 ₇ | 0.112 ₅ | 1.725 ₂ | 0.02271 | 0.098 ₃₁ | 0.065 ₀ |
| 0.130 ₇ | 0.063 ₂₁ | 1.618 ₉ | 0.02078 | 0.026 ₄₉ | 0.061 ₂ |
| 0.086 ₆₀ | 0.042 ₁₀ | 1.573 ₈ | 0.02087 | 0.012 ₄₁ | 0.064 ₇ |
| 0.085 ₄₇ | 0.041 ₆₈ | 1.668 ₂ | 0.02199 | 0.012 ₇₅ | 0.067 ₂ |
| 0.080 ₅₅ | 0.040 ₈₃ | 1.794 ₇ | 0.02193 | 0.0075 ₅₆ | 0.052 ₆ |
| $T = 308.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 0.758 ₉ | 0.553 ₁ | 1.999 ₅ | 0.008046 | 0.476 ₆ | 0.055 ₀ |
| 0.697 ₁ | 0.422 ₉ | 1.419 ₉ | 0.01639 | 0.687 ₆ | 0.055 ₆ |
| 0.553 ₁ | 0.417 ₁ | 2.025 ₀ | 0.007462 | 0.250 ₁ | 0.056 ₇ |
| 0.417 ₁ | 0.385 ₄ | 1.925 ₁ | 0.006893 | 0.162 ₇ | 0.057 ₃ |
| 0.385 ₄ | 0.241 ₃ | 1.825 ₁ | 0.01069 | 0.136 ₃ | 0.053 ₅ |
| 0.241 ₃ | 0.158 ₆ | 1.700 ₅ | 0.009568 | 0.052 ₂₇ | 0.055 ₇ |
| 0.158 ₆ | 0.105 ₉ | 1.801 ₄ | 0.01206 | 0.029 ₄₂ | 0.056 ₇ |
| 0.105 ₉ | 0.0429 ₇ | 1.330 ₈ | 0.02308 | 0.015 ₄₉ | 0.057 ₆ |

3.4 考 察

3.4.1 Flory-Huggins 式による取扱い

以上の測定結果を Flory-Huggins 式を用いて整理し、得られた相互作用エンタルピー・パラメーター χ_H の値をテルフェニルの他の異性体のベンゼン溶液に対する値と比較した。

溶媒-溶質間の相互作用を表わす Flory-Huggins^{2, 63)} のエンタルピー・パラメー

ター x_H は, x_H が溶質濃度に依存しない場合には,

$$\Delta H_{di1}/\Delta n_1 = RT x_H \phi_2^i \phi_2^f \quad (3.1)$$

により求められる。ここで, ΔH_{di1} は希釈熱, Δn_1 は加えたベンゼンの量 (モル), ϕ_2^i, ϕ_2^f は, それぞれ, 希釈前後の溶液の溶質の容積分率である, 容積分率の算出に用いたベンゼンおよび *o*-テルフェニルのモル容積の値は Table 3.3 に示した通りで, 第 1 章で得られた結果を用いた, *o*-テルフェニルの値は過冷却液体の値である。

Table 3.3 Molar volumes of benzene(1) and *o*-terphenyl(2) and ratios of molar volume of *o*-terphenyl to that of benzene at various temperatures

| T/K | V_1^a $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ | V_2^b $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ | V_2/V_1 | |
|--------|---|---|-----------|--|
| 288.15 | 88.317 | 212.180 | 2.4025 | |
| 293.15 | 88.853 | 212.990 | 2.3971 | a Reference 24 |
| 298.15 | 89.396 | 213.787 | 2.3915 | b Supercooled liquid (cf., chapter 1) |
| 303.15 | 89.947 | 214.585 | 2.3857 | |
| 308.15 | 90.506 | 215.383 | 2.3798 | |

(3.1)式にしたがって, $\Delta H_{di1}/\Delta n_1$ を $RT\phi_2^i\phi_2^f$ に対してプロットすると, x_H は僅かに濃度依存を示すので, 次の(3.2)式を用いて, 濃度依存性が(3.3)式により表わされる場合^{64, 65)}の x_H^o および x_H^i の値を決定した。

$$\Delta H_{di1}/RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1 = \{x_H^o + x_H^i(\phi_2^i + \phi_2^f)/2\} \quad (3.2)$$

$$x_H = x_H^o + x_H^i\phi_2 \quad (3.3)$$

(3.3)式中の x_H^o , x_H^i はベンゼン-*o*-テルフェニル系の希釈熱の測定結果より(3.2)式を最小二乗法で整理することによって得られる。(Fig. 3.2 参照) 得られた結果は, Table 3.4 に標準偏差と共に示した。 x_H^o の温度依存性は Fig. 3.3 に示した様に温度の上昇と共に減少している。Adcock, McGlashan⁶⁶⁾によるベンゼン-ビフェニル系の希釈熱のデーターより, (3.2)式を用いて最小二乗法で求めたベンゼン-ビフェニル系の x_H^o (Table 3.5) の温度変化の様子と同じであった。

ただし, Adcock, McGlashan のベンゼン-ビフェニル系の測定は, モル分率 0.2 ~ 0.3 であって濃度範囲が狭く, χ_H の濃度変化の傾向ははっきりつかめない
ので, χ_H が濃度依存しないとした時の値を Table 3.5 の最後の欄に示した。こ
こでベンゼンのモル容積は第 1 章の値を用い, ビフェニルのモル容積は Schmidt⁴⁰⁾
らの融点以上のデーターを補外した値を用い, Table 3.6 にまとめて示した。

また, ベンゼン-*m*-テルフェニル系, ベンゼン-*p*-テルフェニル系の温度依存性
のデーターがないので, これらの値とは比較できなかった。しかし, ベンゼン溶
液に関して, テルフェニル異性体の 298.15 K での χ_H の値は Table 3.7 に示し
た様になり, ベンゼン溶液中では相対的に *o*-テルフェニルがエネルギー的に最も
親和力が大きく, *o*-テルフェニル > ビフェニル > *m*-テルフェニル > *p*-テルフェニル
の順序で減少することがわかった。

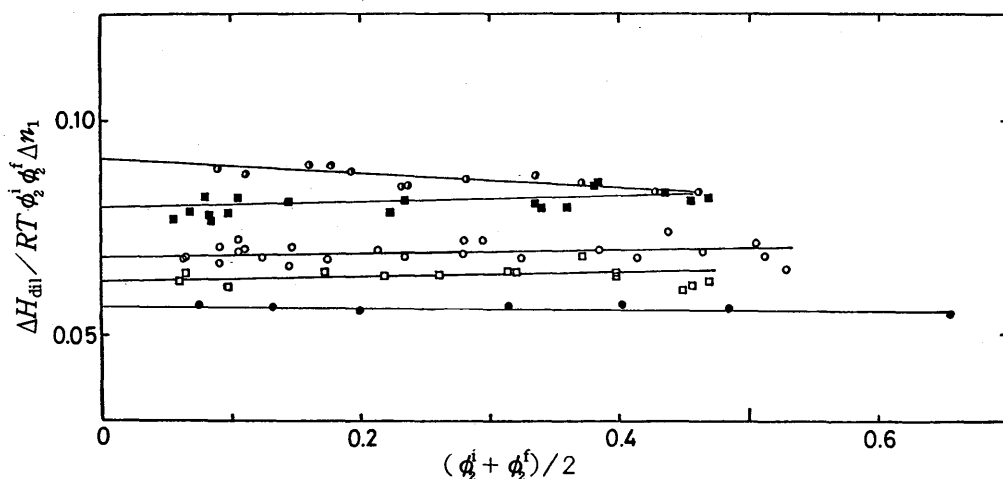


Fig. 3.2 Concentration and temperature dependencies of the enthalpy parameter ($\chi_H = \chi_H^o + \chi_H^i \phi_2^i$): an intercept and an inclination of each line means χ_H^o and χ_H^i , respectively. Experimental results: ○, 288.15 K; ■, 293.15 K; ○, 298.15 K; □, 303.15 K; ●, 308.15 K; straight lines are drawn by using the calculated values through equation(3.3) with coefficients from Table 3.4.

Table 3.4 Values of the parameters in $\chi_H = \chi_H^o + \chi_H^i \phi_2$ and standard deviations for least-squares representation of $\Delta H_{dil}/RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1 = \chi_H^o + \chi_H^i(\phi_2^i + \phi_2^f)/2$

| T/K | χ_H^o | χ_H^i | $\sigma\left(\frac{\Delta H_{dil}}{RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1}\right)$ |
|--------|--------------------|---------------------|--|
| 288.15 | 0.091 ₁ | -0.017 ₀ | 0.0015 |
| 293.15 | 0.079 ₉ | 0.007 ₄ | 0.0031 |
| 298.15 | 0.068 ₅ | 0.003 ₆ | 0.0039 |
| 303.15 | 0.062 ₄ | 0.005 ₄ | 0.0033 |
| 308.15 | 0.056 ₈ | -0.002 ₂ | 0.0020 |

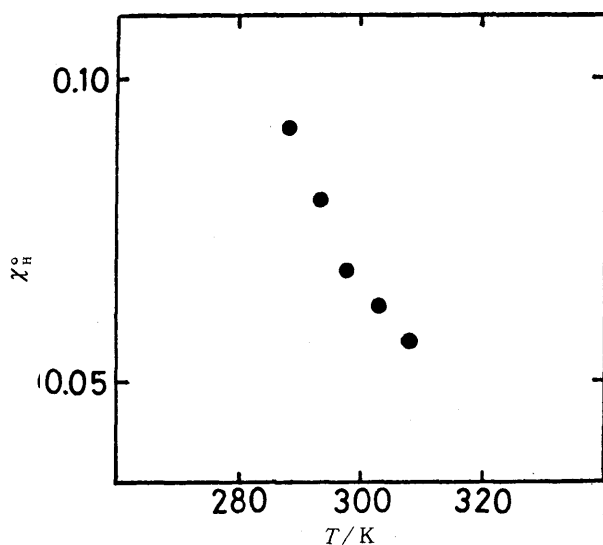


Fig. 3.3 Temperature dependence of χ_H^o , which means the χ_H at infinite dilution.

Table 3.5 Values of the parameters, χ_H^o and χ_H^i and the standard deviation for benzene(1)+biphenyl(2) solution

| T/K | χ_H^o | χ_H^i | $\sigma\left(\frac{\Delta H_{dil}}{RT\phi_2^i\phi_2^f\Delta n_1}\right)$ | χ_H |
|--------|-----------------------|------------|--|----------|
| 283.15 | 0.210 | 0.0997 | 0.007 | 0.236 |
| 298.15 | 0.153 | 0.154 | 0.006 | 0.195 |
| 308.15 | 0.122 | 0.178 | 0.005 | 0.165 |
| 318.15 | 0.137 | -0.0131 | 0.004 | 0.134 |
| 333.15 | 4.76×10^{-4} | 0.415 | 0.008 | 0.112 |

Table 3.6 Molar volumes of benzene(1) and biphenyl(2) and ratios of molar volume of biphenyl to that of benzene at various temperatures

| T/K | V_1° $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ | V_2° $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ | $r=V_2^\circ/V_1^\circ$ |
|--------|---|---|-------------------------|
| 283.15 | 87.787 | 148.93 | 1.6965 |
| 298.15 | 89.396 | 150.20 | 1.6802 |
| 308.15 | 90.506 | 151.16 | 1.6702 |
| 318.15 | 91.650 | 152.20 | 1.6607 |
| 333.15 | 94.125 | 153.89 | 1.6350 |

Table 3.7 Values of χ_H -parameters of benzene solutions of *o*-, *m*-, and *p*-terphenyls and biphenyl at 298.15K

| Solution | χ_H | Average |
|--|--------------------------|---------|
| benzene + <i>o</i> -terphenyl | $0.0685 + 0.0036 \phi_2$ | 0.07 |
| benzene + <i>m</i> -terphenyl ^a | $0.105 + 2.30 \phi_2$ | 0.3 |
| benzene + <i>p</i> -terphenyl ^b | 2.7 | 2.7 |
| benzene + biphenyl ^c | $0.156 + 0.154 \phi_2$ | 0.20 |

a Reference 13

b Reference 14

c Calculated from the data reported by Adcock and McGlashan.⁶⁶⁾

3.4.2 Floryの対応状態理論の検討

o-テルフェニル-ベンゼン系のように溶質が結晶である場合は、混合熱の測定が不可能である。このような場合に溶質-溶媒間の相互作用エンタルピーの程度を知るには、3.4.1で行なったように希釈熱測定による相互作用エンタルピー・パラメーターの評価が行なわれている。

著者は、*o*-テルフェニル-ベンゼン系の混合熱 ΔH_{mix} が Redlich-Kister 型の実験式

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_1 x_2 \{a_h + b_h(x_1 - x_2) + c_h(x_1 - x_2)^2\} \quad (3.4)$$

で表わされると仮定して、希釈熱の測定値より混合熱を推定することを試みた。
 (3.4) 式 を仮定すると、モル分率 x_2^i から x_2^f まで希釈した際に発生する混合後の
 溶液 1 モル当りの希釈熱 ΔH_d は

$$\Delta H_d = (\Delta H_{\text{mix}}^f / x_2^f - \Delta H_{\text{mix}}^i / x_2^i) x_2^f \quad (3.5)$$

で表わされる。ただし ΔH_{mix}^i , ΔH_{mix}^f はそれぞれモル分率 x_2^i, x_2^f での溶液 1 モル
 当りの混合熱を表わす。(3.4) 式より

$$\begin{aligned} \Delta H_d = & a_h (x_2^i - x_2^f) x_2^f + b_h \{ 3 (x_2^i - x_2^f) - 2 (x_2^{i2} - x_2^{f2}) \} x_2^f \\ & + c_h \{ 5 (x_2^i - x_2^f) - 8 (x_2^{i2} - x_2^{f2}) + 4 (x_2^{i3} - x_2^{f3}) \} x_2^f \end{aligned} \quad (3.6)$$

が得られる。それで最小二乗法により (3.6) 式のパラメーター, a_h, b_h, c_h を決定
 すれば (3.4) 式の a_h, b_h, c_h パラメーターと同じものであるので, (3.4) 式の型の
 混合熱が求められる。

o-テルフェニル-ベンゼン系について (3.6) 式で最小二乗法を行った結果を
 Table 3.8 に示した。得られたパラメーターの値を用いて, (3.4) 式より求めた
 ΔH_{mix} の値を Fig. 3.4 に示した。

Table 3.8 The least squares treatment of equation(3.6) for
 benzene(1) + *o*-terphenyl(2) system

| T/K | a_h | b_h | c_h | $\frac{\sigma(\Delta H_d)}{J \text{ mol}^{-1}}$ |
|--------|--------|--------|--------|---|
| 288.15 | 300.88 | -61.53 | 5.812 | 0.044 |
| 293.15 | 281.94 | 80.61 | 114.7 | 0.290 |
| 298.15 | 261.11 | -95.05 | 30.50 | 0.111 |
| 303.15 | 188.85 | -39.00 | 3.155 | 0.025 |
| 308.15 | 79.56 | 34.84 | -28.72 | 0.113 |

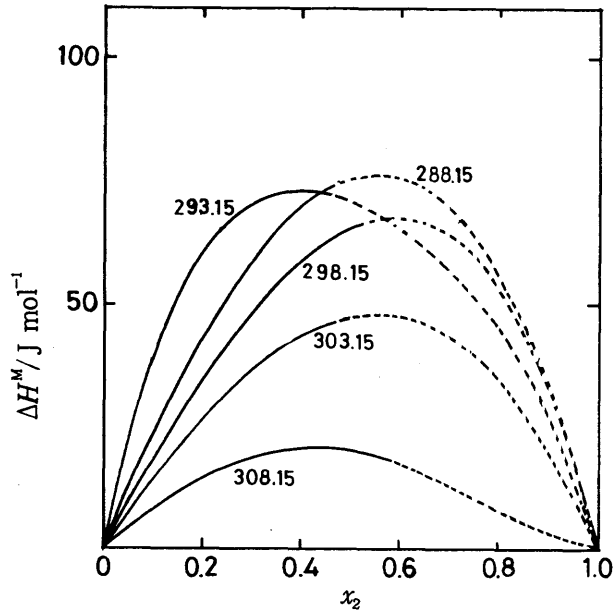


Fig. 3.4 Heat of mixing of benzene(1) + *o*-terphenyl(2) system at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 and 308.15K.

混合熱は全測定温度で小さな吸熱を示し、293 Kの薄い濃度領域を除き、温度の上昇と共に減少していることがわかった。

以上のように混合熱 ΔH_{mix} の値が得られたので、第1章での考察に用いた Flory の理論がこの系の混合熱の値をどの程度表わし得るかを検討した。288.15～308.15 K までのベンゼンおよび *o*-テルフェニルの特性パラメーターは第1章で記した方法で求め、Table 3.9 に示した。さらにセグメントを剛体球で近似し、相互作用に対し Berthelot の近似を用いて算出した相互作用パラメーター X_{12} を Table 3.10 にセグメントの表面積比 s_1/s_2 と共に示した。

ここで、過剰の混合エンタピー ΔH^E は ¹⁰⁾ (3.7) 式を用いた。

$$\Delta H^E = x_1 p_1^* v_1^* (1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}) + x_2 p_2^* v_2^* (1/\tilde{v}_2 - 1/\tilde{v}) + (x_1 v_1^* \theta_2 / \tilde{v}) X_{12} \quad (3.7)$$

Table 3.9 Parameters of pure liquids

| benzene(1) | | | | | | | |
|------------|--|------------------------|---|-------------|-------|-------|---|
| T/K | $\frac{V}{\text{cm}^3\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3\alpha}{K}$ | $\frac{r}{\text{J}\cdot\text{cm}^3\text{K}^{-1}}$ | \tilde{v} | v^* | T^* | $\frac{p^*}{\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}}$ |
| 288.15 | 88.314 | 1.207 | 1.325 | 1.289 | 68.95 | 4660 | 626.4 |
| 293.15 | 88.853 | 1.215 | 1.286 | 1.286 | 69.09 | 4686 | 623.8 |
| 298.15 | 89.396 | 1.223 | 1.250 | 1.292 | 69.20 | 4708 | 621.7 |
| 303.15 | 89.947 | 1.233 | 1.213 | 1.298 | 69.32 | 4730 | 618.8 |
| 308.15 | 90.393 | 1.246 | 1.182 | 1.304 | 69.32 | 4746 | 619.2 |

| <i>o</i> -terphenyl(2) | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|------|-------|
| 288.15 | 212.18 | 0.4698 | 1.625 | 1.1240 | 190.24 | 8474 | 591.6 |
| 293.15 | 212.90 | 0.4995 | 1.600 | 1.1332 | 189.15 | 8136 | 602.3 |
| 298.15 | 213.79 | 0.5274 | 1.575 | 1.1421 | 188.14 | 7859 | 612.7 |
| 303.15 | 214.59 | 0.5537 | 1.550 | 1.1507 | 187.25 | 7630 | 622.3 |
| 308.15 | 215.38 | 0.5776 | 1.525 | 1.1588 | 186.46 | 7448 | 631.1 |

Table 3.10 Parameters of solution

| T/K | r_1/r_2 | s_1/s_2 | $\frac{X_{12}}{\text{J cm}^3}$ |
|--------|-----------|-----------|--------------------------------|
| 288.15 | 0.36243 | 1.4026 | 14.282 |
| 293.15 | 0.36526 | 1.3989 | 16.413 |
| 298.15 | 0.36782 | 1.3957 | 18.536 |
| 303.15 | 0.37022 | 1.3927 | 20.907 |
| 308.15 | 0.37177 | 1.3907 | 22.478 |

このようにベンゼンと *o*-テルフェニルのセグメントが剛体球であると仮定し、Berthelotの近似を使って相互作用を仮定したにもかかわらず、混合エンタルピーは吸熱系であることを示したが、絶対値は実測値の2～5倍を与え（Fig. 3.5）、温度変化の傾向も逆を示した。

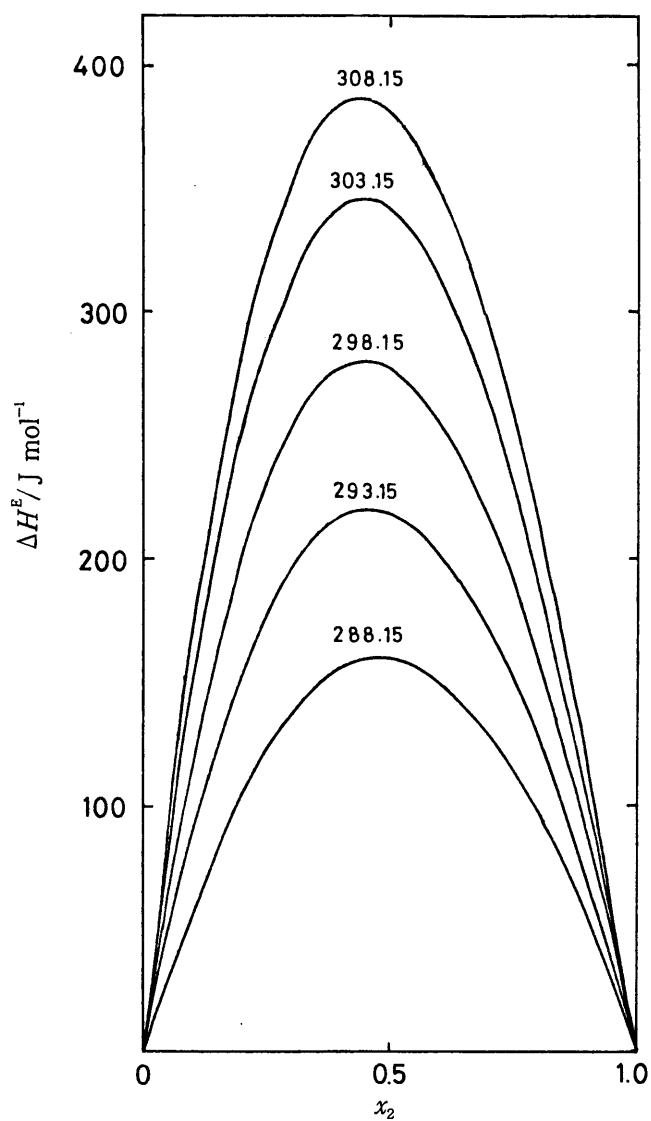


Fig. 3.5 Excess enthalpy of mixing of benzene + *o*-terphenyl system which is calculated by the Flory's theory with the Berthelot relationship at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 and 308.15 K.

それで実験値を最も良く表わすように最小二乗法を用いて、それぞれの温度における X_{12} の値を決定し、濃度変化を実測値と比較した結果を Table 3.11 および Fig. 3.6 および Fig. 3.7 (○) に示した。最大値を示す濃度がかえって少しはずれる結果となり、さらに相互作用パラメーター X_{12} は負の値を示した。この原因は分子のセグメントに剛体球近似を用いたためであると考えられる。そこでセグメント当りの接触対の数 s_1/s_2 をも調整パラメーターとして最小二乗法で求めたところ Table 3.12 に示した結果が得られた。これらの値を用いて計算した結果を Fig. 3.6 および Fig. 3.7 に ● で示した。

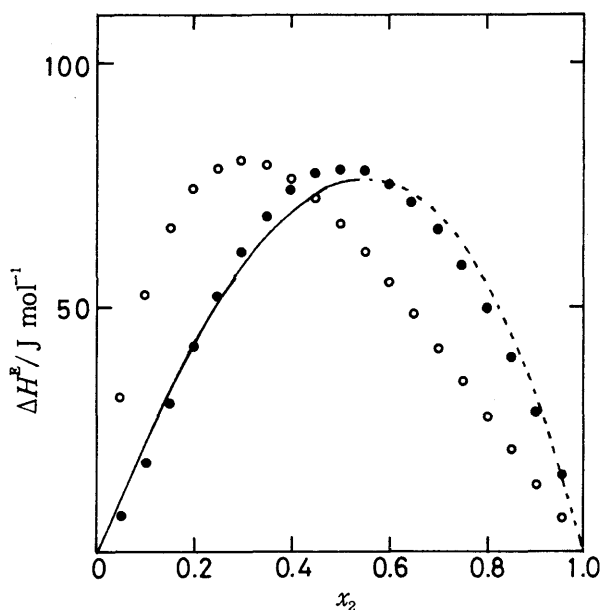


Fig. 3.6 Molar excess enthalpies at 288.15K calculated by the Flory's theory: ○, calculated with X_{12} which was obtained by the least squares method and s_1/s_2 obtained by the rigid sphere approximation; ●, calculated with X_{12} and s_1/s_2 which obtained by least squares method. For comparison, solid curve represents the present experimental results.

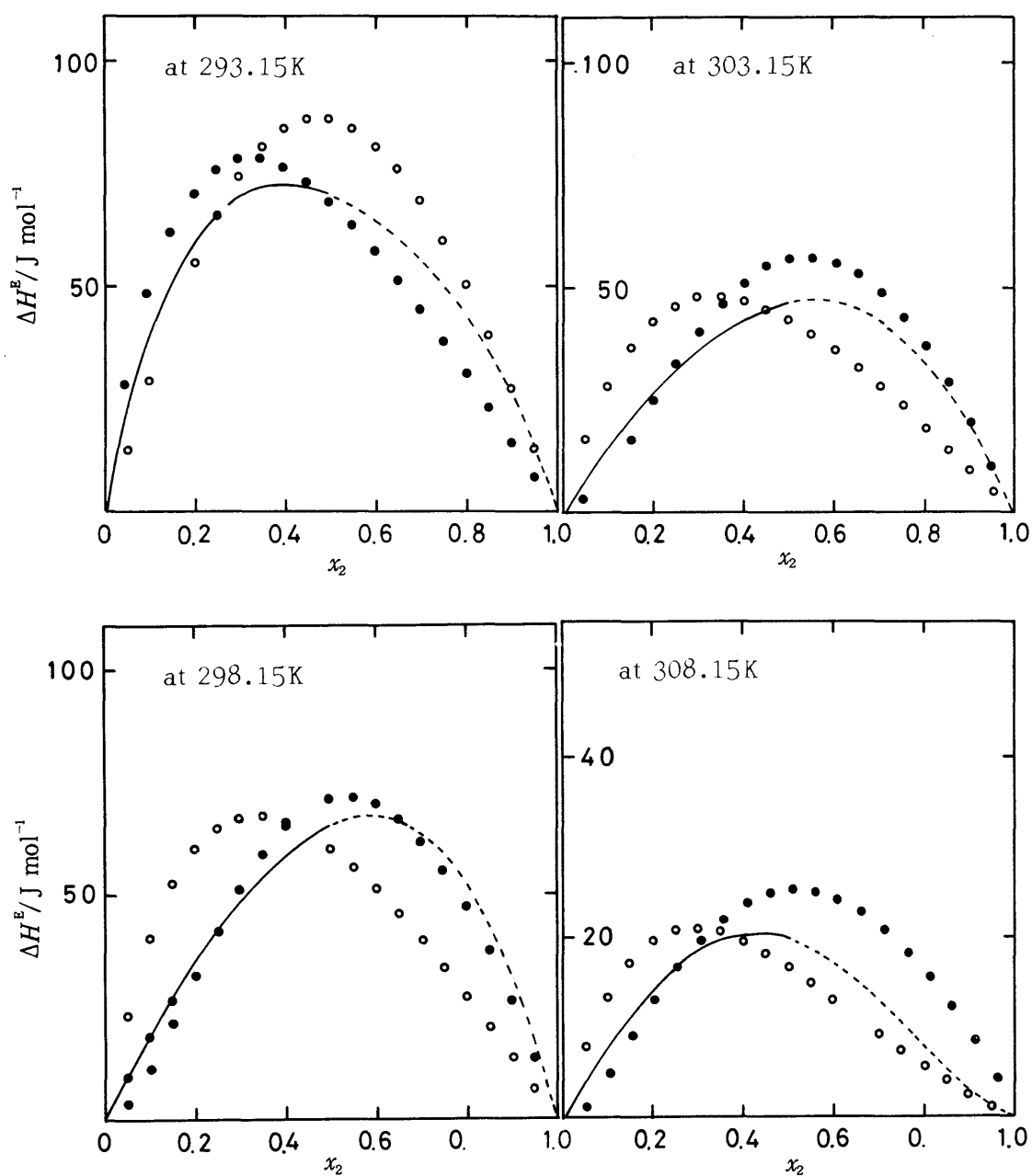


Fig. 3.7 Molar excess enthalpies calculated by the Flory's theory: ○ , calculated with the rigid sphere approximation and X_{12} which was obtained by the least squares method; ●, calculated with X_{12} and s_1/s_2 which obtained by least squares method; solid curve, the present experimental results.

Table 3.11 Values of X_{12} obtained by means of the least squares method of excess enthalpies

| T/K | $\frac{X_{12}}{J\text{ cm}^3}$ | $\frac{\sigma(\Delta H^E)}{J\text{ mol}^{-1}}$ |
|--------|--------------------------------|--|
| 288.15 | -7.316 | 21.673 |
| 293.15 | -5.975 | 8.900 |
| 298.15 | -5.964 | 18.530 |
| 303.15 | -6.332 | 11.415 |
| 308.15 | -7.243 | 3.271 |

Table 3.12 Values of X_{12} and s_1/s_2 obtained by the least squares method of excess enthalpies

| T/K | s_1/s_2 | $\frac{X_{12}}{J\text{ cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\Delta H^E)}{J\text{ mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------|-----------------------------------|--|
| 288.15 | 1.333 | 10.604 | 3.22 |
| 293.15 | 1.234 | 10.316 | 6.90 |
| 298.15 | 1.446 | 9.808 | 4.61 |
| 303.15 | 1.346 | 8.650 | 4.50 |
| 308.15 | 1.003 | 6.577 | 2.98 |

その結果、実験値を比較的よく表わすようになり、 X_{12} も正になったが、 s_1/s_2 の比の値が分子のモデルから理解出来ない値になる点など問題がある。

3.4.3 混合エネルギーへの変換

第 1 章で測定した過剰モル容積 ΔV_P^E および 3.4.2 で求めた混合エンタルピー ΔH_P^E を用い、Scatchard⁶⁷⁾ の式 (3.8) に従って混合エネルギー、すなわち混合に伴う内部エネルギー変化、 ΔU_V^E を求めた。

$$\Delta U_V^E = \Delta H_P^E - T \frac{\alpha}{\kappa} \Delta V_P^E \quad (3.8)$$

ここで α 、 κ はそれぞれ溶液の膨脹係数と等温圧縮率であるが、溶液の等温圧縮

率の値が不明であるので、溶液についての圧力の温度係数 $r = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ を (3.9) 式で近似した。

$$r = \alpha / \kappa \quad (3.9)$$

$$\alpha = \alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 \quad (3.10)$$

$$\kappa = \kappa_1 \phi_1 + \kappa_2 \phi_2 \quad (3.11)$$

ここで ϕ は容積分率、添字 1, 2 はそれぞれベンゼンと *o*-テルフェニルを表わす。用いたベンゼンと *o*-テルフェニルの膨脹係数と等温圧縮率はすでに Table 3.9 に示した。

また、298.15, 303.15 K の過剰モル容積は、298.02, 302.78 K の値より得られた (3.12), (3.13) 式

$$\begin{aligned} \Delta V^E(298.15) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = & x_1 x_2 \{ -1.341 - 0.547 (x_1 - x_2) \\ & - 0.790 (x_1 - x_2)^2 \} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta V^E(303.15) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = & x_1 x_2 \{ -1.718 - 0.364 (x_1 - x_2) \\ & - 1.178 (x_1 - x_2)^2 \} \end{aligned} \quad (3.13)$$

を用いて算出した。

得られた *o*-テルフェニル-ベンゼン系の定容過程での混合熱 ΔU_v^E を Fig. 3.11 に示した。これより、過剰モル容積のデータのある 288.15 ~ 303.15 K の範囲では温度の上昇とともに定容過程の混合熱 ΔU_v^E が少しずつ増加していることが明らかになった。従って、定圧過程での混合によるエンタルピーの増加が温度上昇により減少するのは、温度上昇により混合に伴う体積の収縮が大きくなる実験結果 (第 1 章) と一致し、体積収縮によるエネルギーの安定化分を相殺した結果生じている現象であることが明確になった。そこで、ビフェニル-ベンゼン系の相互作用エネルギーと比較するため、Adcock-McGlashan⁶⁶⁾ がベンゼン-ビフェニル系の希釈熱測定より、Guggenheim の準格子モデルを用いて求めた混合エンタルピーを Fig. 3.12 に示し、Holleman¹¹⁾ が過剰モル容積の測定から Kortüm⁶⁸⁾ のデータと合わせて求めた混合エネルギーの値を Fig. 3.13 に示

した。

Fig. 3.4 と Fig. 3.12, Fig. 3.11 と Fig. 3.13を比較すると定容過程での混合熱は数パーセント程度 *o*-テルフェニルーベンゼン系が大きくなったが、換算過程で使った近似を考慮するとほとんど差はないと考えてよく、混合エンタルピーについて得られた大きな差は *o*-テルフェニルーベンゼン系の体積が混合により、大きく収縮することによるものと結論し得ることを示している。

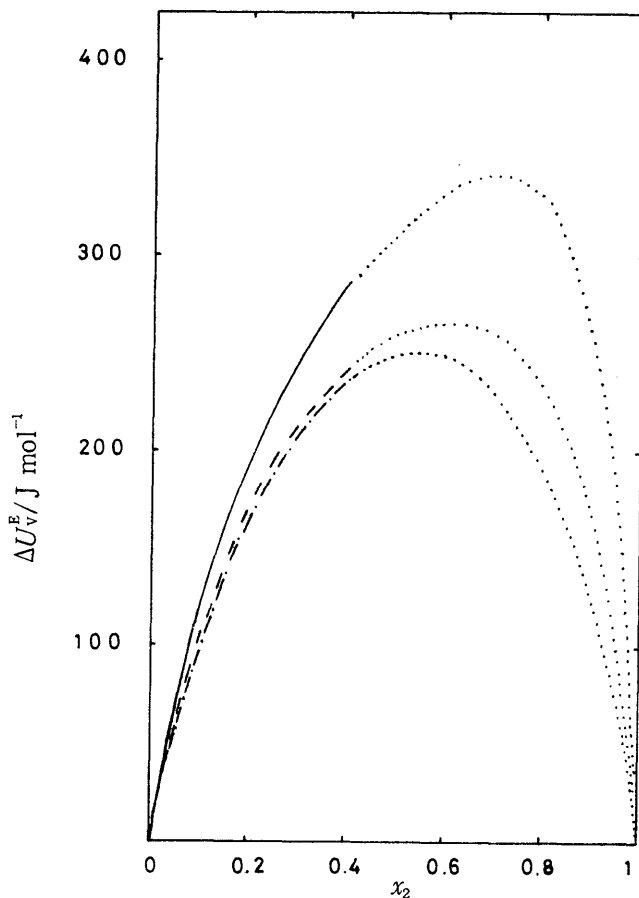


Fig. 3.11 Excess energy of mixing of benzene(1) + *o*-terphenyl(2) system: — · —, 288.15K; — — —, 298.15K; — — —, 303.15K. Dotted lines show the extrapolated values.

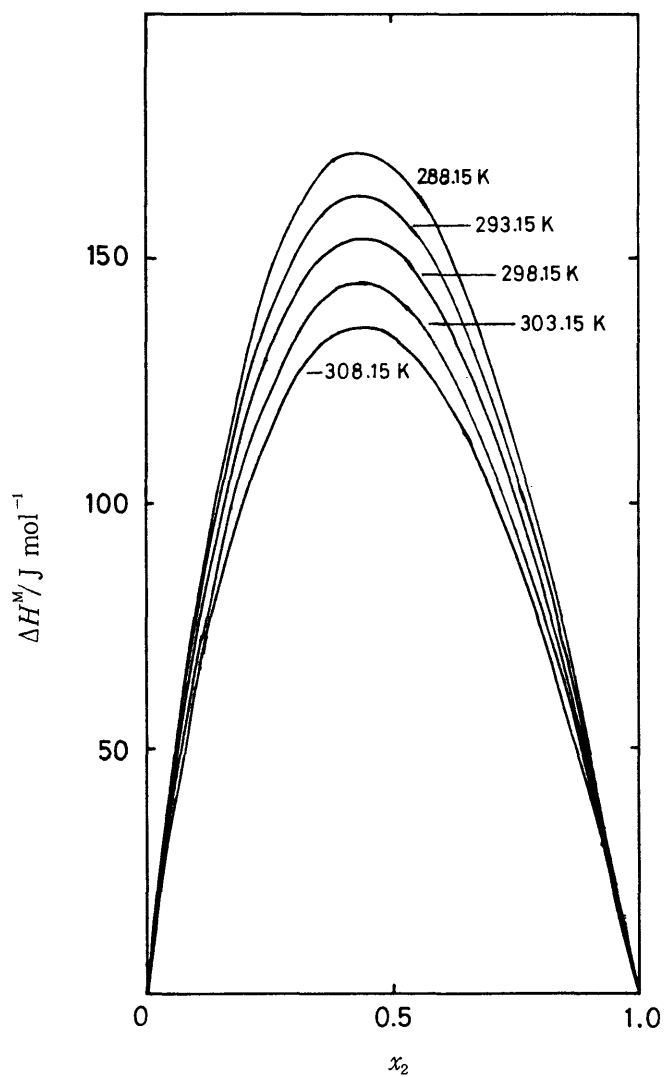


Fig. 3.12 Enthalpy of mixing of benzene(1) + biphenyl(2) system at 288.15K to 303.15K.

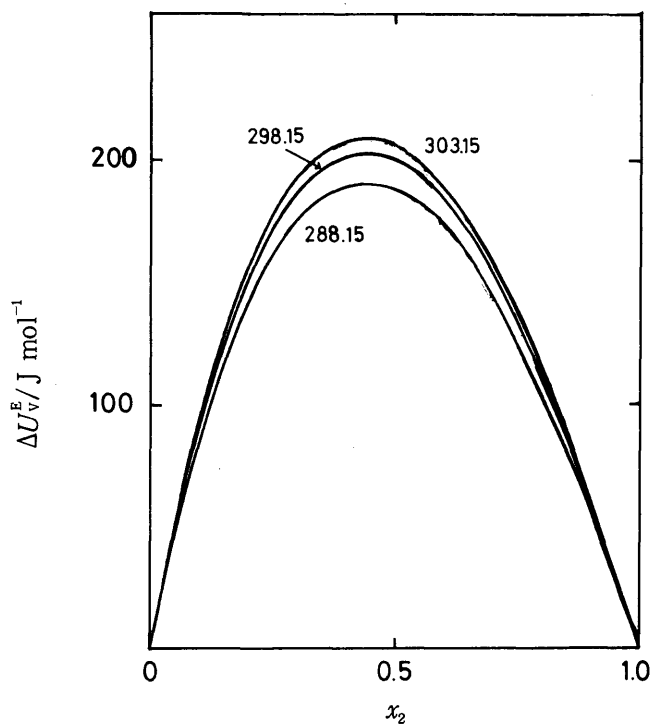


Fig. 3.13 Energy of mixing of benzene(1) + biphenyl(2) system at 288.15, 298.15 and 303.15K.⁶⁸⁾

第4章 Flory-Huggins 相互作用パラメーターに 濃度依存性を考慮した際の希釈熱の式に ついての考察

4.1 序 論

高分子溶液の熱力学的諸関数についての Flory-Huggins^{2, 63)} の取扱いは、正則溶液の理論を高分子溶液系に適用したもので理論としては余りにも簡単化され過ぎたものではあるが、相互作用パラメーターに濃度依存性を導入することにより、実験データを整理するための半経験的な式としては有用であり、このような立場から今なお広く利用されている。ところで、従来、相互作用パラメーターの濃度依存性については、相互作用パラメーターの値が濃度によらず一定であるとして部分モル量（化学ポテンシャル，部分モルエンタルピー）を与える式を導き、そのパラメーターを濃度の級数として取扱うということにより、実測データの整理が行なわれてきた。著者は混合熱・混合の自由エネルギーの段階で濃度依存性を導入して取扱うことにより、より合理的な結果を得た。⁶⁹⁾

4.2 希釈熱式の誘導および考察

相互作用パラメーターの濃度依存性は、高分子溶液の蒸気圧，浸透圧の実験結果を説明するため、溶媒の化学ポテンシャル中のパラメーターが高分子の容積分率 ϕ_2 の級数の形で展開されるとして、Orofino と Flory,⁷⁰⁾ により導入された。次いでエンタルピー・パラメーターについても Kabayama と Daoust⁶⁴⁾ により

$$K = K_1 + K_2 \phi_2 + K_3 \phi_2^2 + \dots \quad (4.1)$$

のように濃度依存性が取扱われ、部分モル混合エンタルピーは

$$\Delta H_1/RT = K_1 \phi_2^2 + K_2 \phi_2^3 + K_3 \phi_2^4 + \dots + K_i \phi_2^{i+1} + \dots \quad (4.2)$$

のようになり、従って、希釈熱は ΔH_1 を溶媒の量に関して n_1 から $n'_1 = n_1 + \Delta n_1$ ま
で積分して、

$$\Delta H_d/RT = \int_{n_1}^{n'_1} (\Delta H_1/RT) dn_1 \quad (4.3)$$

$$= m n_2 \{ K_1 (\phi_2 - \phi'_2) + K_2 (\phi_2^2 - \phi'^2_2)/2 + K_3 (\phi_2^3 - \phi'^3_2)/3 \\ + \dots + K_i (\phi_2^i - \phi'^{i-1}_2)/i + \dots \} \quad (4.4)$$

のような式が得られた。 ϕ_2, ϕ'_2 は希釈前後の容積分率、 m はモル容積の比 V_2/V_1 、
 Δn_1 は希釈のために加えた溶媒の量である。この取扱いの一般項を求めると(4.4)
式のようになり、(4.4)式はまた、

$$\Delta H_d/RT = \phi_2 \phi'_2 \Delta n_1 [K_1 + K_2 (\phi_2 + \phi'_2)/2 + K_3 (\phi_2^2 + \phi_2 \phi'_2 + \phi'^2_2)/3 \\ + \dots + K_i (\phi_2^i - \phi'^i_2)/\{i(\phi_2 - \phi'_2)\} + \dots] \quad (4.5)$$

のように書くこともできる。このような取扱は影本・藤代⁶⁵⁾によってもなされてお
り、希釈熱測定からエンタルピー・パラメーターを求めるのに用いられている。

著者は混合熱：

$$\Delta H_{\text{mix}}/RT = \chi_H \phi_1 \phi_2 (n_1 + m n_2) \quad (4.6)$$

の段階で、パラメーター χ_H に(4.7)式の濃度依存性を導入し、

$$\chi_H = \chi_H^{(1)} + \chi_H^{(2)} \phi_2 + \chi_H^{(3)} \phi_2^2 + \dots \quad (4.7)$$

混合熱を

$$\Delta H_{\text{mix}}/RT = (n_1 + m n_2) \phi_1 \phi_2 \{ \chi_H^{(1)} + \chi_H^{(2)} \phi_2 + \chi_H^{(3)} \phi_2^2 + \dots \} \quad (4.8)$$

で表わした。(4.8)式より部分モル混合エンタルピーは次の様与えられる。

$$\Delta H_1/RT = \chi_H^{(1)} \phi_2^2 + \chi_H^{(2)} (1 - 2 \phi_1) \phi_2^2 + \chi_H^{(3)} (1 - 3 \phi_1) \phi_2^3 + \dots \\ + \chi_H^{(i)} (1 - i \phi_1) \phi_2^i + \dots \quad (4.9)$$

$$\Delta H_2/RT = m \chi_H^{(1)} \phi_1^2 + 2m \chi_H^{(2)} \phi_1^2 \phi_2 + 3m \chi_H^{(3)} \phi_1^2 \phi_2^2 + \dots \\ + im \chi_H^{(i)} \phi_1^2 \phi_2^{i-1} + \dots \quad (4.10)$$

したがって、 n_1 の溶媒と n_2 の r-マーより出来ている溶液が Δn_1 の溶媒で希釈さ
れた時生ずる希釈熱 ΔH_d は(4.3)式に(4.9)式を代入することにより、次の様に

得られる。

$$\begin{aligned}\Delta H_d/RT &= m n_2 [\chi_H^{(0)} (\phi_2 - \phi'_2) + \chi_H^{(2)} \{(\phi_2^2 - \phi_2'^2) - (\phi_2 - \phi'_2)\} \\ &\quad + \chi_H^{(3)} \{(\phi_2^3 - \phi_2'^3) - (\phi_2^2 - \phi_2'^2)\} + \dots \\ &\quad + \chi_H^{(i)} \{(\phi_2^i - \phi_2'^i) - (\phi_2^{i-1} - \phi_2'^{i-1})\} + \dots] \quad (4.11)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&= \phi_2 \phi'_2 \Delta n_1 [\chi_H^{(0)} + \chi_H^{(2)} (\phi_2 + \phi'_2 - 1) + \chi_H^{(3)} \{(\phi_2^2 + \phi_2 \phi'_2 \\ &\quad + \phi_2'^2) - (\phi_2 + \phi'_2)\} + \dots \\ &\quad + \chi_H^{(i)} \{(\phi_2^i - \phi_2'^i) - (\phi_2^{i-1} - \phi_2'^{i-1})\} / (\phi_2 - \phi'_2) + \dots] \quad (4.12)\end{aligned}$$

Kabayawa-Daoust, Kagemoto-Fujishiro, のエンタルピー・パラメーターを K_i で表わすと, K_i と $\chi_H^{(i)}$ との相関は,

$$K_0 = \chi_H^{(1)}; K_i = i(\chi_H^{(i)} - \chi_H^{(i+1)}), \quad i \geq 1 \quad (4.13)$$

または,

$$\chi_H^{(1)} = K_0; \chi_H^{(i)} = K_0 - \sum_j K_{i-1} / (i-1), \quad i \geq 2 \quad (4.14)$$

で与えられる。しかしながら, パラメーター K_i を用いた場合には, 希釈熱の測定より, (4.5) 式を用いて K_0 を求めることが出来ないため, 希釈熱の測定データより混合熱を計算することが出来ない^{*}のに対して, χ_H を用いた場合には, (4.12) 式を用いて希釈熱より得られたパラメーターより, 混合熱測定が出来ない系の混合熱が (4.8) 式より決定出来る利点がある。一般に高分子液体の粘度は大きいので, 溶媒との混合前後の攪拌熱の相違にもとづく誤差は無視出来ない。しかしながら, 溶液粘度の希釈による変化であれば相対的に小さいものであるから, 希釈熱測定により混合熱を決定することは実験値の確度を高める上で有利である。また測定温度で固体である溶質についても, 希釈熱測定より混合熱を計算し得ることは, 熱力学的考察を行う上で役立つことが多い。なおここで導いた式, (4.6) ~ (4.12), および相関, (4.13) および (4.14), は Flory-Huggins の相互作用パラメーターで表わされた Gibbs エネルギーおよびエントロピーに対しても全く同様に成立する。

* (4.5) 式を用いた場合は, 混合熱は $\Delta H_{mix}/RT = m n_2 \{K_0 - \sum_{i=1} (K_i/i) \phi_2^i\}$ となる。

第 5 章 比較的少量の試料に用い得る精密気液平衡装置の製作ならびに信頼度試験

5.1 序 論

o-テルフェニル-ベンゼン系の正確な過剰 Gibbs エネルギーを測定するため、この系の様に粘度が高い溶液の場合でも精密に測定できる、少量の試料用気液平衡装置を製作した。さらに、ベンゼン-シクロヘキサン系の気液平衡を測定し、文献値との比較や熱力学的健全性テスト等により、製作した気液平衡装置が非常に高い信頼性を有することを確認した。^{7D)}

5.2 実 験

5.2.1 試 料

ベンゼンは第 1 章で記した方法により精製し、純度決定を行ったものを使用した。

シクロヘキサンは和光純薬工業(株)製特級試薬を精留塔（ステンレス製ヘリパック充填カラム，1 m）で五酸化リンと共に 24 時間以上の全還流後 200:1~80:1 の還流比で精留し、353.85 K の留分を得た。精製したシクロヘキサンの純度はガスクロマトグラフィ分析より，SE-30（10% Chromosorb WAW），PEG-1000（20% Celite 545），Porapak Q を用い，検知器を TCD，FID と変えて調べた結果，水は 1 ppm 以下で他の不純物ピークは認められなかった。

5.2.2 装 置

気液平衡装置

本研究に用いた溶液の蒸気圧測定装置は2成分溶液の蒸気圧を測定する方法の中で沸点法(Boiling point method, ebulliometric method)に属する。この原理は、理論段数が1段の蒸留器である気液平衡スチルにより、全還流状態での蒸留を継続しながら、気液平衡が達成されたのち、圧力と温度を測定し、次いで蒸気相と液相の平衡組成を決定するものである。沸点法の利点は気液平衡が達成されるのに要する時間が短いこと、試料液体からのガス抜きなどの問題が少ないこと、最も確実に気液平衡が達成され、しかも溶液相と平衡蒸気相の両方の組成が直接測定できる点などである。

気液平衡スチルの運転に際して生ずる誤差の原因には(1)液相の過熱、(2)器壁での分別凝縮、(3)液相の微少な飛沫の形での蒸気相への混入、(4)トラップより還流して来た冷たい凝縮液とボイラー内の液との不完全な混合、(5)ボイラー部より試料採取用トラップへの液の逆流などがあり、これらを出来るだけなくするようにしなければならない。

著者は高木⁷²⁾によって試作された気液平衡スチルを粘度の大きい系にも用い得るよう、さらに(4)、(5)の点について改良したものを製作した。

製作した気液平衡スチルの構造を Fig. 5.1 に示す。

装置の大略の改良点を説明すると、ボイラー(B)の外側はアスベスト(K)で被覆し、ニクロムリボンヒーター(J:以下外部ヒーターと略す)を巻きつけ、さらに熱容量を大きくするためのアスベストで厚く覆った。すり合わせ栓に融封されたタングステン線の先端には直径0.1mmの白金線を密に小さく巻いたコイルヒーター(I:以後内部ヒーターと略す)を電気熔接した。これにより過熱を防ぎ、減圧下でも円滑な沸騰が持続され、溶液の激しい攪拌を行う。継続して発生した気泡はボイラー上部のCottrel管につぎつぎに溶液を上昇させ、Cottrel管内で互に接触している蒸気と溶液は平衡に達する。この平衡に達した溶液と蒸気は平

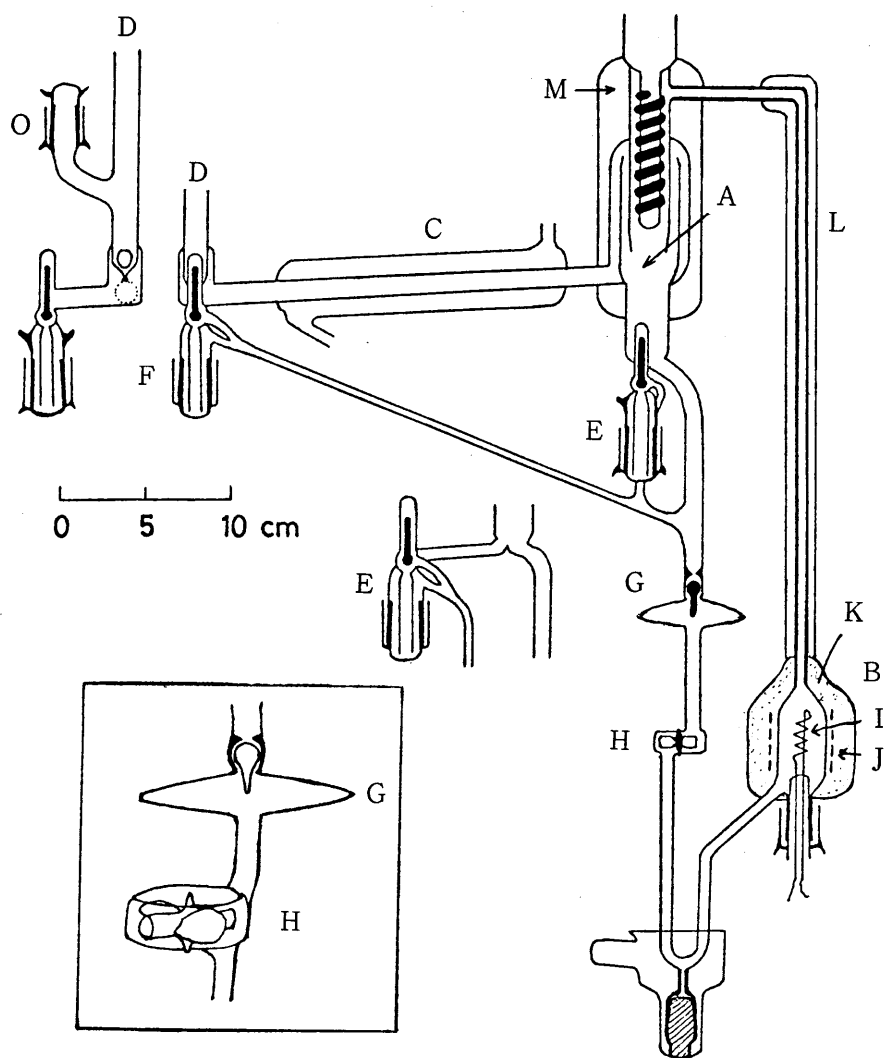


Fig. 5.1 Equilibrium still: A, disengagement chamber; B, boiler; C, condenser; D, to vacuum through total condenser; E, liquid trap; F, vapor trap; G, stopper against rising of liquid level and reverse flow; H, magnetic stirrer; I, platinum heater; J, nichrome ribbon heater; K, asbestos; L, asbestos rope; M, vacuum jacket.

衡室(A)内の温度計ポケットに熔接されたらせん段階に注ぎかけられる。この平衡室は銀メッキした高真空ジャケット(M)で完全に包み、保温をよくしてある。

Cottrel 管の保温は測定温度と室温に応じて保温調節が出来るようにアスベストの細ひもを巻つけて保温する方式をとった。平衡室を流れ落ちた溶液は分水嶺によりほぼ 2 対 1 に分割され、直接ボイラーにもどる部分と溶液試料採取用トラップ (E) を通ってボイラーにもどる部分に分かれる。一方平衡室において平衡蒸気は飛沫を除くために設けられた同心円筒状の約 5mm のすき間から上昇し、凝縮器 (C) で殆んど凝縮される。凝縮しなかった蒸気は上の蒸気凝縮トラップ (Fig. 5.2 · B) で完全に凝縮される。凝縮蒸気は凝縮蒸気採取用トラップ (F) に入り順次溢流してボイラーにもどる。これらの還流した溶液および凝縮液は (N) 部で合し、著者が新たに取付けた外部より磁石で操作出来る鉄芯入りの攪拌バネ (H, 攪拌バネの方向は液が下に押されるように回っている) で完全に混合され、ボイラーに入り、再び沸騰し、Cottrel ポンプによって押し上げられる。平衡試料採取用のトラップには外部より磁石で操作できる鉄芯入りの球状すり合わせ栓を取付け、平衡が達成され運転を止めたのち、平衡からずれた液が流れ込むのを防いだ。ボイラーの下部に還流液が U 字管を通して帰ってくるのは逆流防止のためである。この U 字管でかなり逆流を防ぐことができるが、*o*-テルフェニルベンゼン系では効果のない場合もあった。種々テストを行った結果、G のような逆流止めを取付けた。この逆流止めは 2 つの部分より出来ており、直径 40mm の緩衝用液溜部分ともっと強い急な逆流 (スチル運転初期に円滑な蒸気泡発生のリズムが狂う時に起こることが多い突沸などによって起こる) を防ぐための逆流防止弁より出来ている。逆流防止弁は肉厚にしたガラス管の肉厚部の端とオタマジャクシ状の玉栓より出来たスリ合わせ栓で緩衝用液溜の上部でガラス管を絞って止めた。この玉栓の尾は緩衝用液溜部に入っているが、玉栓がすべて液に浸った場合にも浮く事がないよう玉栓を十分肉厚にして空気部分を少なくした。この緩衝用液溜と弁の取付けの結果、逆流は完全に防がれるようになった。

圧力測定装置

圧力測定装置および圧力調節装置の概略図をFig. 5・2に示した。

気液平衡スチルAから凝縮されずに来た蒸気は全凝縮トラップBで凝縮され、ボイラーに全還流するが、さらにトラップCで完全に捕えられこれより先に行くことはない。Iは約100 dm³の鉄製タンクに防錆塗装したもので乾燥窒素によって満たされており、トラップCを介して気液平衡スチルと内径10 mmのガラス管によって連結されているのでこのIの乾燥窒素圧を読むことによって平衡スチルの圧が測定出来る。圧の測定はU字管型水銀圧力計Pを用いた。マノメーターはメニスカス補正の必要をなくするため内径28 mmとし、水銀を真空蒸留して製作した。メニスカスは読み易くするため遮光用の黒塗銅製カラーH, H'を取付け、恒温槽上部で適当な高さに調節できるようにした。Gの点線内は前後面に高級鏡用磨きガラスの窓を設けた恒温槽でマノスタット用二重恒温槽Eの外部恒温槽の恒温水をポンプで循環した。汲上げられた恒温水はGの底部に設けた5個のノズルより激しく吹出し、このジェット水流のみでも十分攪拌が行なわれるようにノズルを配置し、さらに低速インダクションモーターにて129 或いは259 rpmのかき混ぜを行なうことによってGの恒温槽内部は ± 0.008 Kで十分均一な温度になった。水銀のメニスカスは清和光器製860 mmカセットメーターにより約2 mの距離で1/100 mmまで読取った。

圧力の調節装置としてはマノスタット用タンクIを二重恒温槽の内部恒温槽(65×65×65 cm³; 温度の安定性 ± 0.0002 K)に沈めタンク外部の連結管などの空間の窒素が温度変動で圧力変化しても体積の比率から全く圧力に変動を及ぼさないようにした。Qの球部および沢山の真空コックは希望する温度で溶液が沸騰する様に圧を微調節するためのもので、Jは充填窒素ガスを予めタンクの温度にするためのじゃ管、Rは窒素ガスをタンクに送り込む際の目安としてのマノメーターであり、Kは窒素のガス溜、Lは乾燥用トラップ、Mは五酸リントラップ、Nはシリカゲル管である。

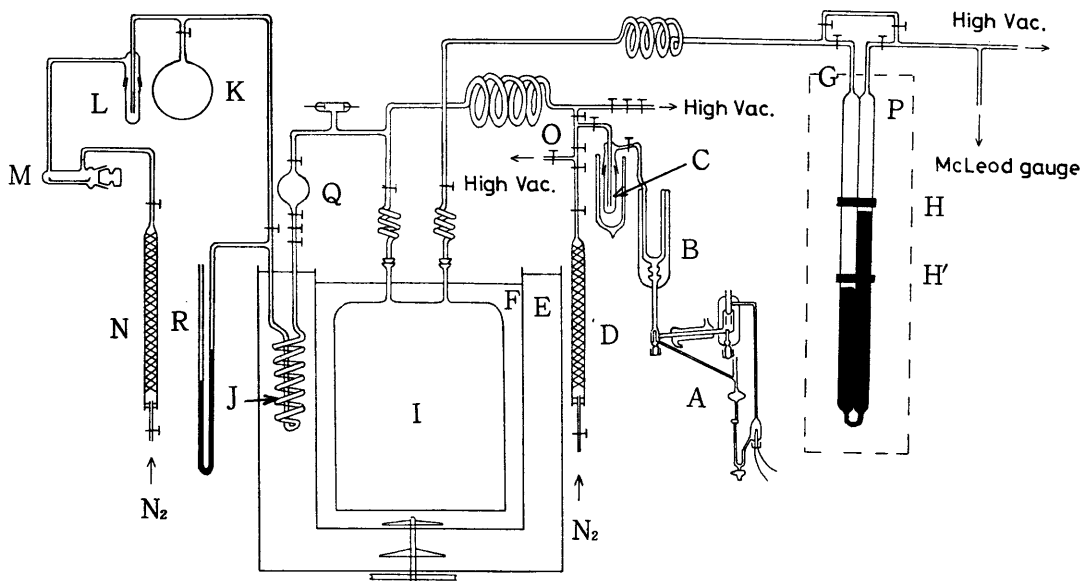


Fig. 5.2 The apparatus for the control and measurement of pressure:

A, equilibrium still; B, total condenser; C, cold trap; D, silica gel; E, water thermostat; F, inner thermostat; G, water thermostat; H and H', black painted copper collar; I, 100 dm³ iron tank as a manostat; J, preheater; K, dry nitrogen reservoir; L, liquid nitrogen trap for drying nitrogen gas; M, P₂O₅; N, silica gel; O, stopcock; P, precision manometer; Q, glass bulb; R, rough manometer.

5.2.3 装置の気密性テスト

測定装置内での圧力のもれは 1 Pa 以下の圧では 2 日間にわたって一定であり、16659 Pa の圧で調べた結果、Table 5.1 の如く 8 日間カセットメーターの読取り誤差内 (± 2.7 Pa) で、もれは認められなかった。

Table 5.1 Leak test of the whole apparatus

| Time day | P mmHg* | Time day | P mmHg* |
|-------------|------------|-------------|------------|
| 1 | 124.96 | 5 | 124.96 |
| | .94 | | .96 |
| | .95 | | .96 |
| | .95 | | .95 |
| 2 | 124.95 | 6 | 124.96 |
| | .97 | | .95 |
| | .96 | | .97 |
| | .94 | 7 | 124.96 |
| 3 | 124.96 | | .95 |
| | .96 | | .95 |
| | .97 | 8 | 124.95 |
| 4 | 124.97 | | .96 |
| | .96 | | .95 |
| | .95 | | .96 |

* 1 mm Hg = 133.322 Pa

5.2.4 加熱電流最適値の検討

Cottrel ポンプの最適作動条件は、外部ヒーターおよび内部ヒーターに安定化

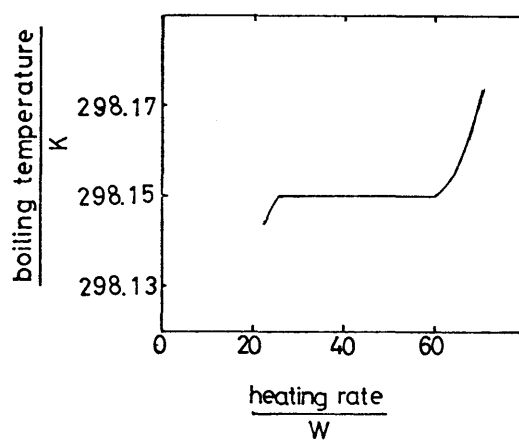


Fig. 5.3 Correlation of boiling temperature with heating rate.

電源（山水電機製M-500）から2段あるいは3段のスライダックを通し、アンメーターにて電流値を読みながら微調節して検討した。内部ヒーターと外部ヒーターに加える電流値をそれぞれ検討すると定常な沸騰の行なわれる領域では、Fig. 5.3 のように平衡スチルの温度はヒーターに加える電流値には関係なく一定であった。しかし、測定する溶液の種類、測定温度などによって最適加熱電流値は異なるので測定に先立って最適運転条件を調べた。

5.2.5 飛沫同伴の検討

蒸気相への飛沫の有無をしらべるため、フルオレッセインのエタノール溶液を用いて運転し、飛沫同伴の生じていないことを確認した。

5.2.6 運 転 操 作

気液平衡スチルの平衡試料採取用トラップ（Fig. 5.1, E および F）に溶液を入れ、残りの溶液を全凝縮器（Fig. 5.2, B）直下の導入口（Fig. 5.1, O）より注入し、水銀シールを行なう。

冷却器（Fig. 5.1, C）にシャープ製熱電恒温水循環装置 TE-10 K で所要冷却温度 ± 0.01 K に制御された冷却水を循環させ、全凝縮器には ± 0.2 K に制御した冷却水を循環した。コック（Fig. 5.2, O）を開き、ボイラー（Fig. 5.1, B）の両ヒーターに電流を通じ、Cottrel ポンプが働き始めた後、平衡スチル内の窒素を測定温度より低くなるまで排気した後、真空系と切離し、予め大体合わせてあったマノスタット系と連結する。次いで窒素圧を微調節して測定温度より $0.02 \sim 0.03$ K 低い温度に調節し、還流を行なう。平衡データーの決定は5～6時間還流を行なって、十分平衡に達せしめた後、10～15分毎に圧力と温度を3～4回測定し、圧力がカセットメーターの読取り精度 ± 0.02 mm 以内、温度が ± 0.001 K 以内で一定となった値を平衡データーとした。温度計は水の3重点で検定したHewlett-Packard 社製水晶温度計 2801 A 型により校正したベックマン温度計を用いて行なった。温度測定の相対誤差は 0.001 K、絶対誤差は 0.01 K 以下であった。

次に予め蛇管 (Fig. 5.2 J) で予熱した乾燥窒素を導入して圧力を僅かに増加させ、約一時間後に圧力と温度の平衡値を前記のようにして測定する。さらに測定温度より 0.03 K を越えない範囲で 2 ~ 3 回僅かに圧を変えて 2 ~ 3 点の平衡データを測定し、Fig. 5.4 に示したように、 $\log P$ 対 $1/T$ グラフにプロットして $\log P = a + b/T$ の型に最小二乗法で整理し、所要測定温度の平衡圧を決定した。Fig. 5.4 は温度、圧力共に極端に大きく拡大したものでカセットメーターの読取り精度 $\pm 0.02 \text{ mm}$ 、温度の測定精度 $\pm 0.001 \text{ K}$ 以内で一定である。図中 D および T で示した点は測定値が二重および三重に重なっている点を意味している。

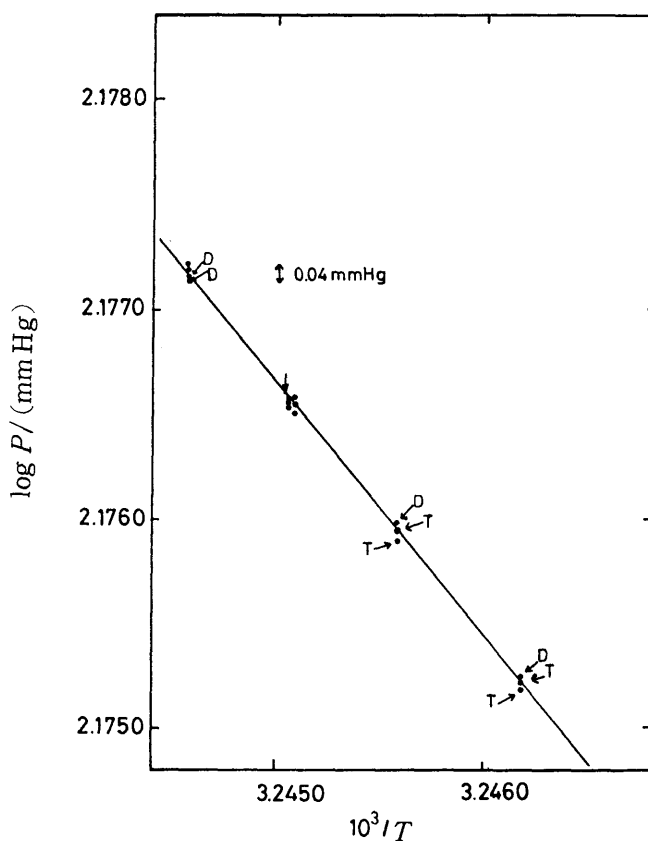


Fig. 5.4 An example of the determination of vapor pressure at desired temperature. ($x_2 = 0.02692$)

この様な微小な温度変化では平衡組成の変化は無視出来るので溶液および気相の凝縮液をとり出して、気相と液相の平衡組成を決定した。カセットメーターで読み取った圧力は次のような補正⁷³⁾を行なった。

(1) メニカスの表面張力補正

マノメーターの内径が28mmあるので Thomson のデーターから補外して求めたところメニカスの高さが1.9mmのとき補正值は+0.005mmであった。実際のメニカスの高さは0.05mm程度であり、カセットメーターの読取精度±0.01mmから考えて、實際上補正の必要はなかった。

(2) カセットメーターのものさしの温度補正

カセットメーターの読取った寸法を h_t とすると真の長さ h_t° は、

$$h_t^\circ = h_t [1 - \alpha (t - t_s)] \quad (5.1)$$

で与えられる。ただし t_s はものさしの検定温度、 α は線膨張係数で洋銀を使用しているので $1.83_6 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ である。

(3) 水銀の密度補正

水銀柱の高さを 273.15 K の水銀柱の高さに換算するもので、水銀の体膨張係数 β とすると 273.15 K の水銀柱の高さ h_0° は

$$h_0^\circ = h_t / (1 + \beta t) \quad (5.2)$$

で与えられる。

(4) 自由落下の加速度の補正

自由落下の加速度 g を $9.80665 \text{ m sec}^{-2}$ に換算するためのもので補正済の値 h_s は

$$h_s = h_0^\circ + \left(\frac{g - 9.80665}{9.80665} \right) h_0^\circ \quad (5.3)$$

で与えられる。ただし g は、

$$g = 9.78089 (1 + 0.005294 \sin^2 \phi - 0.000007 \sin^2 2\phi) - 0.00002867 H \quad (5.4)$$

である。ここで ϕ は緯度、 H は海面よりの高さ (m) である。

以上の結果に

$$\beta_{\text{Hg}} = 1.818 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

$$\text{大阪の緯度 } \phi = 34^{\circ} 41'$$

$$t_s = 20^{\circ} \text{C}$$

を代入して

$$h_0^{\circ} = h_t (1 + 1.84 \times 10^{-5} t_{\text{cath}}) / (1 + 1.818 \times 10^{-4} t_{\text{mano}}) \quad (5.5)$$

$$h_s = h_0^{\circ} - 0.09748 (h_0^{\circ} / 100) \quad (5.6)$$

となった。ここで t_{cath} , t_{mano} はそれぞれカセトメーターの温度およびマン
メーター中の水銀の温度である。

5.3 実験結果

ベンゼン-シクロヘキサン系の溶液濃度の決定は $303.14 \pm 0.0002 \text{ K}$ での密度
測定より決定した。

得られた溶液の密度 ρ_2 と溶液組成 (シクロヘキサンのモル分率) x_2 は最小二
乗法で (5.7) 式の多項式に整理した。

$$\begin{aligned} \rho_2 / \text{g cm}^{-3} = & 0.868425 + 0.142054 x_2 + 0.033744 x_2^2 + 0.048551 x_2^3 - 0.067868 x_2^4 \\ & + 0.028371 x_2^5, \text{ 標準偏差 } \sigma = 3.4 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3} \end{aligned} \quad (5.7)$$

この (5.7) 式を使って平衡試料の濃度を決定した。

測定した純ベンゼン, シクロヘキサンおよび溶液の蒸気圧を Table 5.2 に示
した。

Table 5.2 Vapor-liquid equilibria of benzene(1) + cyclohexane(2) system at 313.15 K

| x_2 | y_2 | $\frac{P}{\text{Pa}}$ |
|----------|----------|-----------------------|
| 0. | 0. | 24370 |
| 0.060358 | 0.090749 | 25215 |
| 0.076741 | 0.112098 | 25410 |
| 0.103913 | 0.145647 | 25722 |
| 0.212933 | 0.262068 | 26649 |
| 0.250481 | 0.295648 | 26556 |
| 0.329839 | 0.369307 | 27227 |
| 0.353458 | 0.384777 | 27304 |
| 0.476936 | 0.480271 | 27498 |
| 0.586154 | 0.566891 | 27427 |
| 0.644912 | 0.615100 | 27280 |
| 0.754153 | 0.710507 | 26835 |
| 0.816504 | 0.772730 | 26444 |
| 0.873756 | 0.834282 | 25983 |
| 0.916523 | 0.885331 | 25590 |
| 0.935346 | 0.910111 | 25393 |
| 1. | 1. | 24645 |

5.4 考察

ベンゼン-シクロヘキサン系の 313.15 K の全圧 P と液相のモル分率 x との相関を Fig 5.5 に示した。ただしこれらの図中には比較のため Scatchard⁷⁴⁾ および McGlashan⁷⁵⁾ の値を同時にプロットした。

純粋のベンゼンおよびシクロヘキサンの蒸気圧は Table 5.2 および Table 5.5 で比較すると McGlashan⁷⁵⁾ の値とシクロヘキサンの蒸気圧が 10 Pa 小さい点を除き著者の値と実験誤差 ± 3 Pa で一致した。

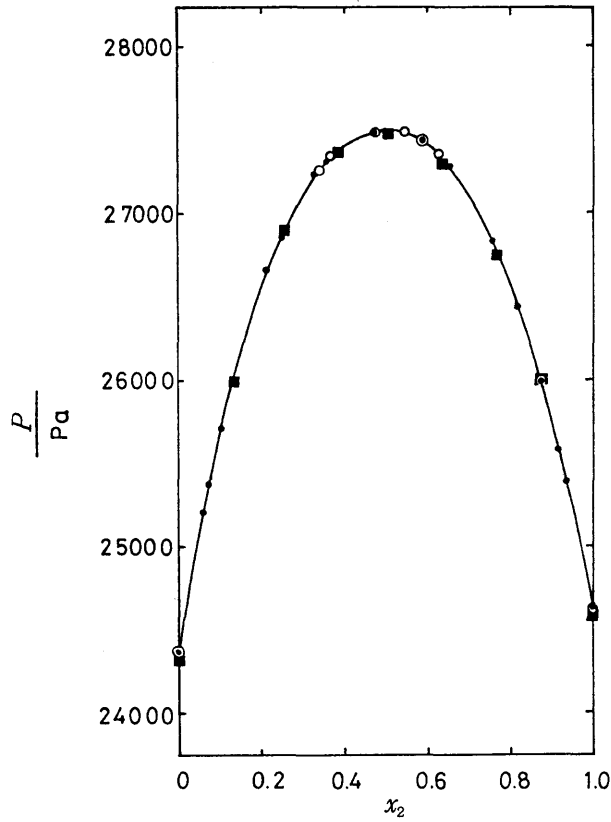


Fig. 5.5 Total pressure of the system: benzene(1) + cyclohexane(2) plotted against the mole fraction of cyclohexane at 313.15 K: ●, the present work; ■, Scatchard et al.⁷⁴⁾, ○, Brewster et al.⁷⁵⁾

ベンゼンおよびシクロヘキサンの過剰化学ポテンシャル μ_1^E , μ_2^E は(5.8),

(5.9)式の如く蒸気圧をフガシチーに換算して求めた。

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = RT \ln \frac{Py_1}{P_1^\circ x_1} + (V_1 - B_{11})(P_1^\circ - P) + P \delta_{12} y_2^2 \quad (5.8)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = RT \ln \frac{Py_2}{P_2^\circ x_2} + (V_2 - B_{22})(P_2^\circ - P) + P \delta_{12} y_1^2 \quad (5.9)$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (5.10)$$

過剰の Gibbs エネルギー ΔG^E は

$$\Delta G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad (5.11)$$

で与えられる。ここで r は活量係数, V° は液体のモル容積, B は第 2 ビリアル係数で, 添字 1, 2 はそれぞれベンゼンとシクロヘキサンを表わし, $^\circ$ は純成分を表わす。ベンゼンおよびシクロヘキサンの第 2 ビリアル係数は Dymond らが多数の実測値を整理して, 最も信頼のおけるデータ⁷⁷⁾として括めたものを Berthelot 型の式 ($B = b - a/T^2$) に最小二乗法で整理して (5.12)(5.13) を得た。

$$B_{11} = 276 - 15.5 \times 10^7 / T^2, \sigma = 11.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (5.12)$$

$$B_{22} = 488 - 19.1 \times 10^7 / T^2, \sigma = 8.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (5.13)$$

又, 混合気体のビリアル係数 B_{12} は Scatchard らの方法⁷⁶⁾で求め, (5.14) 式を得た。

$$B_{12} = 372 - 17.7 \times 10^7 / T^2 \quad (5.14)$$

(5.12)~(5.14) で求めた第 2 ビリアル係数とベンゼン, シクロヘキサンの液体のモル容積を Table 5.3 にまとめた。

Table 5.3 Second virial coefficient and molar volume of benzene(1) + cyclohexane(2) system at 313.15 K

| $\frac{B_{11}}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | $\frac{B_{22}}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | $\frac{B_{12}}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | $\frac{\delta_{12}}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | $\frac{V_1^\circ}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | $\frac{V_2^\circ}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ |
|---|---|---|--|--|--|
| -1305 | -1460 | -1433 | -101 | 91.1 | 110.8 |

Table 5.3 の数値を用いて気体の不完全性を補正して求めた過剰化学ポテンシャルおよび過剰 Gibbs エネルギーを Table 5.4 に示し Fig.5.6 に過剰 Gibbs エネルギーの値を示した。

Scatchard ら⁷⁴⁾, McGlashan ら⁷⁵⁾のデータから Table 5.3 の数値を用い気体の不完全性を補正して求めた過剰化学ポテンシャルおよび過剰 Gibbs エネルギーを Table 5.5 に示し, Fig.5.6 にまとめてプロットした。

Scatchard らの蒸気圧の値はベンゼンの蒸気圧が 27 Pa, シクロヘキサンの蒸

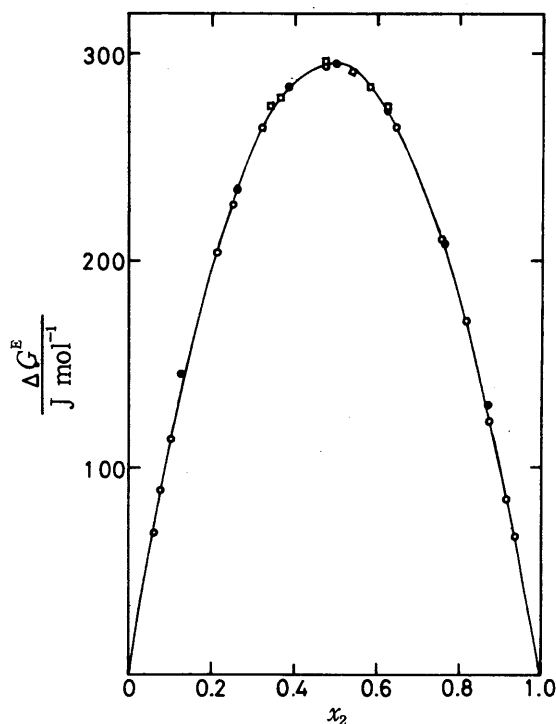


Fig. 5.6 Excess Gibbs energy of benzene(1) + cyclohexane(2) at 313.15K vs x_2 : \circ , the present work; \bullet ; Scatchard et al.⁷⁴⁾, McGlashan et al.⁷⁵⁾

気圧が 46 Pa 低く、全般に少しずつ低い値を与えているが、過剰 Gibbs エネルギーの値で比較すると、McGlashan らおよび Scatchard らのデータは著者の結果とよく一致する。このことより、1939 年の Scatchard らの値は 313.15 K より 0.03 K 程度低い温度における値に対応するものと考えられる。しかし Scatchard らによって測定されたのが 1938 年であることを考えると温度測定におけるこの程度の誤差はやむをえない。以上の通り、今回の著者の測定値は、従来精密な測定値として多くの研究者により引用されて来た文献値と良好な一致を示した。

過剰 Gibbs エネルギーを Redlich-Kister 型の実験式 (5.15) に最小二乗法で整理したパラメーターおよび標準偏差 σ を Table 5.6 に示した。

$$\Delta G^E / \text{J mol}^{-1} = x_1 x_2 \{ a_g + b_g (x_1 - x_2) + c_g (x_1 - x_2)^2 \} \quad (5.15)$$

Table 5.4 Excess chemical potentials and Gibbs energy of
benzene(1) + cyclohexane(2) system at 313.15 K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_2^E}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta G^E}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 0.060358 | 1.973 | 1118.4 | 69.356 |
| 0.076741 | 5.106 | 1062.5 | 86.249 |
| 0.103913 | 14.451 | 986.868 | 115.498 |
| 0.212933 | 61.510 | 739.500 | 205.876 |
| 0.250481 | 87.414 | 650.609 | 228.487 |
| 0.329839 | 126.237 | 548.580 | 265.542 |
| 0.353458 | 162.338 | 482.667 | 275.496 |
| 0.476936 | 292.729 | 298.123 | 295.302 |
| 0.586154 | 420.986 | 186.621 | 283.612 |
| 0.644912 | 498.525 | 136.779 | 265.230 |
| 0.754153 | 671.561 | 62.818 | 212.475 |
| 0.816504 | 765.247 | 37.095 | 170.708 |
| 0.873756 | 871.177 | 15.168 | 123.234 |
| 0.916523 | 950.039 | 6.325 | 85.103 |
| 0.935346 | 961.429 | 5.437 | 67.246 |

Table 5.5 Reanalysis of the (P , x , y) measurements of Scatchard et al.⁷⁴⁾ and McGlashan et al.⁷⁵⁾ on benzene(1) + cyclohexane(2) system at 313.15K where x and y are the mole fractions in the liquid and gas phases respectively

| x_2 | y_2 | $\frac{P}{\text{Pa}}$ | $\frac{\mu_1^E}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_2^E}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta G^E}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|----------------------------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Scatchard, Wood and Mochel | | | | | |
| 0.0 | 0.0 | 24343 | | | |
| 0.1344 | 0.1795 | 26003 | 30.02 | 893.9 | 146.1 |
| 0.2572 | 0.3021 | 26895 | 93.40 | 646.3 | 235.6 |
| 0.3857 | 0.4091 | 27355 | 197.9 | 424.5 | 285.3 |
| 0.5068 | 0.5050 | 27480 | 320.0 | 273.9 | 296.6 |
| 0.6315 | 0.6088 | 27298 | 448.7 | 171.0 | 273.4 |
| 0.7646 | 0.7234 | 26751 | 660.7 | 70.53 | 209.5 |
| 0.8718 | 0.8343 | 25990 | 834.3 | 26.44 | 130.0 |
| 1. | 1. | 24599 | | | |
| Breuster and McGlashan | | | | | |
| 0.0 | 0.0 | 24369 | | | |
| 0.3431 | 0.3744 | 27276 | 161.9 | 487.24 | 273.6 |
| 0.3646 | 0.3920 | 27346 | 180.8 | 455.2 | 280.8 |
| 0.4779 | 0.4823 | 27511 | 288.7 | 306.1 | 297.0 |
| 0.5476 | 0.5372 | 27486 | 367.4 | 230.1 | 292.2 |
| 0.5853 | 0.5673 | 27439 | 414.3 | 194.3 | 285.5 |
| 0.6269 | 0.6009 | 27359 | 471.6 | 158.0 | 275.0 |
| 1. | 1. | 24635 | | | |

Table 5.6 The least squares treatment of equation(5.7) for
benzene(1) + cyclohexane(2) system at 313.15 K

| | a_g | b_g | c_g | $\frac{\sigma(\Delta G^E)}{J \text{ mol}^{-1}}$ |
|---------------------------------|---------|--------|---------|---|
| the present work | 1184.60 | 69.123 | -19.894 | 0.86 |
| Scatchard et al. ⁷⁴⁾ | 1188.38 | 65.304 | 40.620 | 0.32 |
| McGlashan et al. ⁷⁵⁾ | 1186.27 | 66.604 | 82.702 | 0.31 |

次に Redlich-Kister の方法^{78,79)}による熱力学的健全性のテストを行なった。すなわち、得られた活量係数 r_1, r_2 は Gibbs-Duhem の方程式 (5.16) を満足しなければならない。

$$x \left(\frac{\partial \ln r_1}{\partial x} \right)_{P,T} + (1-x) \left(\frac{\partial \ln r_2}{\partial x} \right)_{P,T} = 0 \quad (5.16)$$

それで関数 Q を

$$Q = x \log r_1 + (1-x) \log r_2 \quad (5.17)$$

と定義すると

$$dQ/dx = \log(r_1/r_2) \quad (5.18)$$

となる。関数 Q は $x=0$ および $x=1$ の時、0 であるので (5.18) 式は

$$\int_0^1 (dQ/dx) dx = \int_0^1 \log(r_1/r_2) dx = 0 \quad (5.19)$$

となる。(5.19) 式が成立すると Gibbs-Duhem の式を満足することになり、測定したデータが熱力学的に矛盾がないことがわかる。通常は (5.18) 式で、 $\log(r_1/r_2)$ を x に対してプロットし、 $\log(r_1/r_2)=0$ と $\log(r_1/r_2) dx$ で囲まれる正と負の領域の面積の比を熱力学的健全性の尺度として表わし、1 に近ければ健全性大ということになる。

313.15 K のベンゼン-シクロヘキサン系について Redlich-Kister の取扱いを行なった結果を Table 5.7 および Fig. 5.7 に示す。

関数 Q を最小二乗法で整理する⁷⁹⁾と、

Table 5.7 $\log(r_1/r_2)$ of benzene(1)+cyclohexane(2) system at
313.15 K

| x_1 | $\log(r_1/r_2)$ |
|-----------|--------------------------|
| 0.0646540 | 0.159462 |
| 0.0834769 | 0.157414 |
| 0.126244 | 0.1427847 |
| 0.183496 | 0.1214578 |
| 0.245846 | 0.105401 |
| 0.355088 | 0.0603403 |
| 0.413845 | 0.0390927 |
| 0.523064 | -8.9973×10^{-4} |
| 0.670171 | -0.0534485 |
| 0.749519 | -0.0704480 |
| 0.787067 | -0.093400 |
| 0.857193 | -0.113091 |
| 0.890087 | -0.162208 |
| 0.923260 | -0.176368 |
| 0.939642 | -0.186225 |

$$Q = x_1 x_2 \{ 0.1975713 + 1.152998 \times 10^{-2}(x_1 - x_2) - 3.318382 \times 10^{-3}(x_1 - x_2)^2 \} \quad (5.20)$$

となり $\log(r_1/r_2)=0$ と $\log(r_1/r_2) dx$ の交点 $x_1 = 0.51538$ の前後の積分比は,

$$\int_0^{0.51538} \log(r_1/r_2) dx / \int_{0.51538}^1 \log(r_1/r_2) dx = 1.00_3$$

となり, 熱力学的に健全であることがわかった。

次に Barker の方法⁸⁰⁾で実測の気相のモル分率と計算値を比較した。大略を以下に示す。まず活量係数 r と過剰化学ポテンシャル μ^E を(5.8)(5.9)で表わすと, 全圧 P は(5.8)(5.9)式より,

$$P = r_1 P'_1 + r_2 P'_2 \quad (5.21)$$

で表わされる。ここで、

$$P'_1 = x_1 P_1^0 \exp \left[(V_1^0 - B_{11}) (P - P_1^0) / RT - P \delta_{12} y_2^2 / RT \right] \quad (5.22)$$

$$P'_2 = x_2 P_2^0 \exp \left[(V_2^0 - B_{22}) (P - P_2^0) / RT - P \delta_{12} y_1^2 / RT \right] \quad (5.23)$$

であり P'_1 , P'_2 の溶液は理想溶液であるが、蒸気相が非理想混合物であるとしてフガシチーになおした時のそれぞれのもつ分圧を表わす。

過剰自由エネルギーが Redlich-Kister の用いた (5.24) 式で表わされるとすると、

$$\begin{aligned} \Delta G^E &= x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \\ &= x_1 x_2 [a_g + b_g (x_1 - x_2) + c_g (x_1 - x_2)^2 + \dots] \end{aligned} \quad (5.24)$$

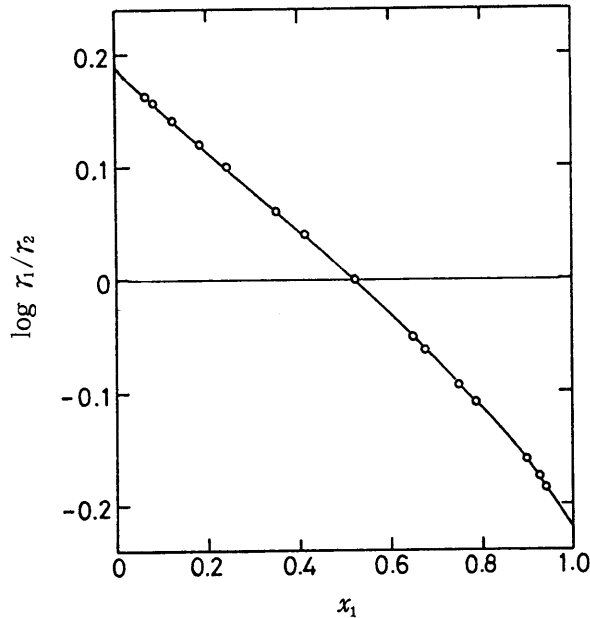


Fig. 5.7 The thermodynamic consistency test of Redlich-Kister for benzene(1) + cyclohexane(2) at 313.15K.

活量係数は,

$$\begin{aligned}\log r_1 &= A l_1 + B m_1 + C n_1 \\ \log r_2 &= A l_2 + B m_2 + C n_2\end{aligned}\quad (5.25)$$

となる。ここで,

$$\begin{aligned}l_1 &= x_2^2, \quad m_1 = -x_2^2(1-4x_1), \quad n_1 = x_2^2(1-8x_1+12x_1^2) \\ l_2 &= x_1^2, \quad m_2 = x_1^2(1-4x_2), \quad n_2 = x_1^2(1-8x_2+12x_2^2)\end{aligned}\quad (5.26)$$

$$A = a_g/RT, \quad B = b_g/RT, \quad C = c_g/RT \quad (5.27)$$

非線型方程式であるので、初期値としてフガシチー補正を無視し、正則溶液を仮定し (5.25) 式の $B = C = 0$ とおいて,

$$A = 4 \ln \left(\frac{2P^*}{P_1^0 + P_2^0} \right)$$

を A の第一近似値とした。ここで P^* は $x = 0.5$ の蒸気圧を表わす。この A を (5.25) に代入し r_1, r_2 を求め (5.21) から P を、さらに $R (= P_{\text{obs}} - P_{\text{calc}})$ を求めた。それで求める A, B, C との差 $\delta A, \delta B, \delta C$ を (5.28) 式の関係を用いて、最小二乗法で計算し、 R が 0 になるように決定した。

$$(dP/dA)\delta A + (dP/dB)\delta B + (dP/dC)\delta C = R \quad (5.28)$$

このようにして、得られたパラメーター A, B, C を用いて気相のシクロヘキサンのモル分率 y_2 を求めた結果を Table 5.8 および Fig. 5.8 に示す。

この様に実測値と Barker の方法⁸⁰⁾で求めた計算値は 2, 3 の点を除いて 0.5% 以内で一致した。

以上の様に文献値との比較、熱力学的健全性テストなどの結果十分信頼できる気液平衡装置が得られたことがわかった。

Table 5.8 Comparison of $y_2(\text{obs.})$ with $y_2(\text{calc.})$ obtained by Barker's method

| x_2 | $y_2(\text{obs.})$ | $y_2(\text{calc.})$ | $10^3\{y_2(\text{obs.})-y_2(\text{calc.})\}$ |
|----------|--------------------|---------------------|--|
| 0.060358 | 0.090749 | 0.090585 | 0.164 |
| 0.076740 | 0.112098 | 0.112556 | -0.458 |
| 0.103912 | 0.145647 | 0.146627 | 0.980 |
| 0.212932 | 0.262068 | 0.263774 | -1.706 |
| 0.250481 | 0.295648 | 0.299152 | 3.504 |
| 0.329838 | 0.369307 | 0.366806 | 2.501 |
| 0.353458 | 0.384777 | 0.384777 | 0. |
| 0.476935 | 0.480271 | 0.481811 | -1.540 |
| 0.586155 | 0.566891 | 0.565643 | 1.248 |
| 0.644912 | 0.615100 | 0.613197 | 1.903 |
| 0.754154 | 0.710507 | 0.708262 | 2.245 |
| 0.816504 | 0.772730 | 0.769795 | 2.935 |
| 0.873756 | 0.834282 | 0.833133 | 1.149 |
| 0.916523 | 0.885331 | 0.884356 | 0.975 |
| 0.935347 | 0.910111 | 0.908860 | 1.251 |

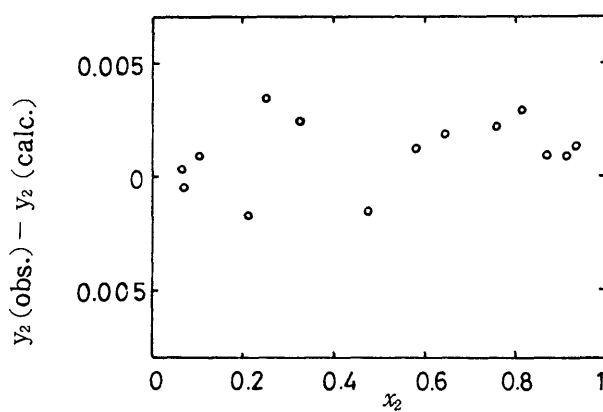


Fig.5.8 Comparison of the observed vapor composition y_2 with that evaluated through Gibbs-Duhem relation.

第 6 章 過剰Gibbsエネルギーの測定

6.1 序 論

第 5 章に記したように気液平衡装置を製作し，非常に高い精度と信頼性を有することを確認したので，これを用いて，*o*-テルフェニル-ベンゼン系の蒸気圧を精密に測定し，過剰 Gibbs エネルギーを決定した。

6.2 実 験

6.2.1 試 料

ベンゼンおよび *o*-テルフェニルは第 1 章に記した方法で精製し，純度を決定したものを使用した。

6.2.2 装 置

第 5 章に記した気液平衡装置を用い，*o*-テルフェニル-ベンゼン系の蒸気圧を測定した。平衡温度の測定は，水の 3 重点で検定した Hewlett-Packard 社製水晶温度計 2801 A 型により校正したベックマン温度計を用いて行った。温度測定 of 相対誤差は ± 0.001 K，絶対誤差は 0.01 K 以下であった。

6.2.3 実 験 操 作

第 5 章に記した方法で気液平衡装置を運転し，乾燥 N_2 圧の調節により，測定温度より 0.02 ~ 0.03 K 低い温度で 5 ~ 6 時間還流を行い，平衡圧，平衡温度を読み取ったあと，さらに測定温度より 0.03 K を超えない範囲で 3 ~ 4 回僅かに圧を変えて 3 ~ 4 点の平衡データを測定し，第 5 章，Fig. 5.4 に示した方法で測定温

度における平衡圧を決定した。

平衡組成は第 1 章で測定した *o*-テルフェニル—ベンゼン系の 302.78 K における溶液密度 ρ_{12} をテルフェニルのモル分率の関数として整理した式

$$\rho_{12}/\text{g cm}^{-3} = -1.2736 x_2^4 + 1.46748 x_2^3 - 0.89503 x_2^2 + 0.52697 x_2 + 0.868878$$

$$\text{標準偏差 } \sigma = 0.000008 \text{ g cm}^{-3} \quad (6.1)$$

を用いて決定した。

6.3 実験結果

純粋ベンゼンの 288.15 ~ 313.15 K までの測定結果を Table 6.1 に A.P.I.⁵⁷⁾, Marsh⁸¹⁾ のデータと共に示した。

Table 6.1 Comparison of the vapor pressure of pure benzene with the values reported previously

$$1 \text{ mm Hg} = 133.322 \text{ Pa}$$

| <i>T</i> /K | <i>P</i> /mm Hg | | |
|-------------|-----------------|-----------------------|----------------------|
| | Obs. | A.P.I. ⁵⁷⁾ | Marsh ⁸¹⁾ |
| 288.15 | 58.85 | 58.83 | 58.82 |
| 293.15 | 75.18 | 75.20 | 75.20 |
| 298.15 | 95.21 | 95.18 | 95.18 |
| 303.15 | 119.35 | 119.34 | 119.35 |
| 308.15 | 148.37 | 148.37 | 148.33 |
| 313.15 | 182.79 | 182.79 | 148.82 |

以上のように著者の測定した純粋ベンゼンの蒸気圧は A.P.I., Marsh の値と測定精度 $\pm 0.02 \text{ mm Hg}$ 以内でよく一致した。

o-テルフェニル—ベンゼン系に関し 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 K

の各温度で測定した結果をそれぞれ Table 6.3 ~ 6.8 に示した。 P は Table 6.1 と同様、標準値に換算した mm Hg で記した。 x_2 は *o*-テルフェニルのモル分率である。純粹の液体 *o*-テルフェニルの蒸気圧は Mandel⁸²⁾ によって高温で測定されているので、広範囲の蒸気圧の温度依存性をよく表わす Antoine 式を用いて、最小二乗法⁸³⁾で整理すると、

$$\log P \text{ (mm Hg)} = 8.2275 - 3320.9/(277.139 + t) \quad (6.2)$$

が得られた。これを用いて 288 ~ 315 K の蒸気圧を計算すると Table 6.2 に示した値が得られた。

Table 6.2 Vapor pressure of *o*-terphenyl
1 mm Hg = 133.322 Pa

| T/K | $10^3 P/\text{mm Hg}$ |
|--------------|-----------------------|
| 288.15 | 0.724 |
| 293.15 | 1.13 |
| 298.15 | 1.72 |
| 303.15 | 2.60 |
| 308.15 | 3.88 |
| 313.15 | 5.70 |

このように、*o*-テルフェニルの蒸気圧は小さく、著者の測定においては蒸気相はベンゼン蒸気のみと考えてよく、実際それぞれの濃度において、気相の濃度決定を行った結果は実験精度内でベンゼンのみであった^{*1}。Table 6.3 ~ 6.7 には液相のモル分率 x_2 と全圧 P ならびに (6.3) 式

$$P = P_1^0 + \sum_{i=1}^4 a_i x_2^i \quad (6.3)$$

の多項式の形に整理した式を用いて計算した値を実測値と計算値との差とともに、記した。また、(6.3) 式の形に整理した式を以下の (6.4) ~ (6.8) に記した。

*1 Barkerの方法⁸⁰⁾でGibbs-Duhemの関係より気相濃度を算出した結果も、気相は、実験精度内でベンゼンのみであった。

$$P_{288.15} = 58.846 - 66.423 x_2 + 103.735 x_2^2 - 563.151 x_2^3 + 999.380 x_2^4$$

standard deviation : $\sigma = 0.022 \text{ mmHg}$ (6 . 4)

$$P_{293.15} = 75.168 - 77.006 x_2 + 7.9050 x_2^2 - 38.634 x_2^3 + 39.635 x_2^4$$

standard deviation : $\sigma = 0.040 \text{ mmHg}$ (6 . 5)

$$P_{298.15} = 95.216 - 99.063 x_2 + 32.627 x_2^2 - 124.286 x_2^3 + 138.313 x_2^4$$

standard deviation : $\sigma = 0.037 \text{ mmHg}$ (6 . 6)

$$P_{303.15} = 119.365 - 114.812 x_2 - 63.200 x_2^2 + 278.412 x_2^3 - 410.901 x_2^4$$

standard deviation : $\sigma = 0.040 \text{ mmHg}$ (6 . 7)

$$P_{308.15} = 148.380 - 147.929 x_2 - 16.814 x_2^2 + 63.709 x_2^3 - 67.160 x_2^4$$

standard deviation : $\sigma = 0.071 \text{ mmHg}$ (6 . 8)

Table 6.3 Vapor pressure of benzene(1)+*o*-terphenyl(2) system at 288.15K

1 mm Hg = 133.322 Pa

| x_2 | $\frac{P_{\text{obs}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{P_{\text{calc}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{\text{deviation}}{\text{mmHg}}$ |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 0. | 58.85 | 58.846 | -0.004 |
| 0.01231 | 58.80 | 58.043 | 0.043 |
| 0.02270 | 57.39 | 57.385 | -0.005 |
| 0.04282 | 56.16 | 56.151 | -0.009 |
| 0.05958 | 55.18 | 55.150 | -0.030 |
| 0.05961 | 55.16 | 55.148 | -0.012 |
| 0.06387 | 54.89 | 54.896 | 0.064 |
| 0.07203 | 54.43 | 54.416 | -0.014 |
| 0.07884 | 54.03 | 54.016 | -0.014 |
| 0.07995 | 53.95 | 53.951 | 0.001 |
| 0.08296 | 53.73 | 53.775 | 0.045 |
| 0.09041 | 53.32 | 53.339 | 0.019 |
| 0.09935 | 52.79 | 52.816 | 0.026 |
| 0.09964 | 52.81 | 52.799 | -0.011 |
| 0.12256 | 51.45 | 51.452 | 0.002 |
| 0.12871 | 51.12 | 51.088 | -0.032 |
| 0.15624 | 49.45 | 49.448 | -0.002 |
| 0.18879 | 47.46 | 47.483 | 0.023 |
| 0.21767 | 45.78 | 45.738 | -0.042 |
| 0.23576 | 44.62 | 44.670 | 0.040 |
| 0.25227 | 43.71 | 43.697 | -0.013 |

Table 6.4 Vapor pressure of benzene(1)+*o*-terphenyl(2) system at
293.15 K

1 mm Hg = 133.322 Pa

| x_2 | $\frac{P_{\text{obs}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{P_{\text{calc}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{\text{deviation}}{\text{mmHg}}$ |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 0. | 75.18 | 75.168 | -0.012 |
| 0.00396 | 74.79 | 74.863 | 0.073 |
| 0.02260 | 73.44 | 73.431 | -0.009 |
| 0.03906 | 72.18 | 72.170 | -0.010 |
| 0.07932 | 69.07 | 69.092 | 0.022 |
| 0.09507 | 67.88 | 67.888 | 0.008 |
| 0.14097 | 64.48 | 64.377 | -0.103 |
| 0.15095 | 63.57 | 63.612 | 0.042 |
| 0.20095 | 59.70 | 59.764 | 0.064 |
| 0.20759 | 59.22 | 59.251 | 0.031 |
| 0.23889 | 56.87 | 56.826 | -0.044 |
| 0.27953 | 53.72 | 53.658 | -0.062 |
| 0.29927 | 52.08 | 52.112 | 0.033 |
| 0.30105 | 51.96 | 51.973 | 0.013 |
| 0.34285 | 48.68 | 48.686 | 0.006 |
| 0.39135 | 44.86 | 44.856 | -0.004 |

Table 6.5 Vapor pressure of benzene(1)+*o*-terphenyl(2) system at
298.15 K

1 mm Hg = 133.322 Pa

| x_2 | $\frac{P_{\text{obs}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{P_{\text{calc}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{\text{deviation}}{\text{mmHg}}$ |
|----------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 0. | 95.21 | 95.216 | 0.006 |
| 0.007550 | 94.47 | 94.469 | -0.001 |
| 0.01288 | 93.92 | 93.945 | 0.025 |
| 0.02686 | 92.61 | 92.576 | -0.034 |
| 0.02928 | 92.39 | 92.340 | -0.050 |
| 0.04502 | 90.80 | 90.811 | 0.011 |
| 0.06795 | 88.60 | 88.599 | -0.001 |
| 0.08528 | 86.94 | 86.935 | -0.005 |
| 0.10086 | 85.47 | 85.443 | -0.027 |
| 0.11663 | 83.90 | 83.934 | 0.034 |
| 0.13026 | 82.67 | 82.630 | -0.040 |
| 0.13346 | 82.29 | 82.324 | 0.034 |
| 0.14094 | 81.54 | 81.608 | 0.068 |
| 0.16056 | 79.71 | 79.728 | 0.018 |
| 0.16337 | 79.44 | 79.459 | 0.019 |
| 0.19587 | 76.36 | 76.333 | -0.027 |
| 0.21260 | 74.75 | 74.718 | -0.032 |
| 0.21840 | 74.17 | 74.155 | -0.015 |
| 0.24751 | 71.43 | 71.330 | -0.100 |
| 0.25350 | 70.76 | 70.746 | -0.014 |
| 0.28272 | 67.85 | 67.891 | 0.041 |
| 0.28751 | 67.32 | 67.422 | 0.120 |
| 0.31276 | 64.95 | 64.945 | -0.005 |
| 0.34699 | 61.62 | 61.582 | -0.038 |
| 0.35843 | 60.45 | 60.459 | 0.009 |

Table 6.6 Vapor pressure of benzene(1)+*o*-terphenyl(2) system at
303.15 K

1 mm Hg = 133.322 Pa

| x_2 | $\frac{P_{\text{obs}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{P_{\text{calc}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{\text{deviation}}{\text{mmHg}}$ |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 0. | 119.35 | 119.365 | 0.015 |
| 0.00944 | 118.32 | 118.276 | -0.044 |
| 0.00968 | 118.28 | 118.248 | -0.032 |
| 0.01124 | 118.10 | 118.067 | -0.033 |
| 0.01960 | 117.07 | 117.093 | 0.023 |
| 0.02020 | 117.03 | 117.022 | -0.007 |
| 0.02806 | 116.09 | 116.100 | 0.009 |
| 0.05460 | 112.99 | 112.950 | -0.090 |
| 0.07198 | 110.82 | 110.866 | 0.046 |
| 0.08250 | 109.61 | 109.600 | -0.010 |
| 0.08353 | 109.51 | 109.476 | 0.034 |
| 0.08475 | 109.31 | 109.329 | 0.019 |
| 0.08620 | 109.13 | 109.154 | 0.024 |
| 0.08680 | 109.09 | 109.082 | -0.008 |
| 0.09531 | 108.07 | 108.056 | -0.014 |
| 0.09988 | 107.44 | 107.504 | 0.064 |
| 0.14035 | 102.69 | 102.617 | -0.073 |
| 0.14455 | 102.15 | 102.110 | -0.040 |
| 0.15137 | 101.30 | 101.288 | -0.012 |
| 0.16350 | 99.69 | 99.827 | 0.137 |
| 0.18696 | 97.05 | 97.008 | -0.042 |
| 0.23029 | 91.82 | 91.818 | -0.002 |
| 0.24096 | 90.58 | 90.541 | 0.039 |
| 0.29450 | 84.04 | 84.092 | 0.052 |
| 0.30943 | 82.27 | 82.269 | -0.001 |
| 0.32758 | 80.05 | 80.028 | -0.022 |

Table 6.7 Vapor pressure of benzene(1)+*o*-terphenyl(2) system at
308.15 K

1 mm Hg = 133.322 Pa

| x_2 | $\frac{P_{\text{obs}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{P_{\text{calc}}}{\text{mmHg}}$ | $\frac{\text{deviation}}{\text{mmHg}}$ |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 0. | 148.37 | 148.370 | 0.010 |
| 0.00586 | 147.50 | 147.512 | 0.012 |
| 0.00846 | 147.15 | 147.127 | 0.022 |
| 0.02535 | 144.62 | 144.620 | 0.000 |
| 0.02692 | 144.45 | 144.387 | -0.063 |
| 0.04394 | 141.85 | 141.853 | 0.003 |
| 0.04485 | 141.74 | 141.717 | -0.023 |
| 0.06409 | 138.87 | 138.846 | -0.024 |
| 0.06898 | 138.13 | 138.115 | -0.015 |
| 0.08948 | 134.98 | 135.050 | 0.070 |
| 0.09345 | 134.40 | 134.456 | 0.056 |
| 0.10806 | 132.25 | 132.270 | 0.020 |
| 0.11699 | 130.93 | 130.933 | 0.003 |
| 0.13937 | 127.59 | 127.584 | -0.006 |
| 0.14369 | 126.99 | 126.937 | -0.053 |
| 0.15604 | 125.13 | 125.090 | -0.040 |
| 0.17495 | 122.33 | 122.264 | -0.060 |
| 0.19348 | 119.26 | 119.497 | 0.237 |
| 0.21753 | 115.99 | 115.911 | 0.079 |
| 0.23191 | 113.92 | 113.770 | -0.150 |
| 0.26679 | 108.47 | 108.587 | 0.117 |
| 0.30928 | 102.35 | 102.291 | -0.059 |
| 0.34568 | 96.80 | 96.908 | 0.108 |
| 0.35807 | 95.15 | 95.076 | -0.074 |

6.4 考 察

6.4.1 実験結果の考察

(6.4)～(6.8)式により整理した平滑値を用い、気相の不完全性を(6.9)式により補正し、フガシチーに換算してベンゼンの過剰化学ポテンシャル μ_1^E を求めた。このようにして得られた過剰化学ポテンシャル μ_1^E の値をTable 6.9に示した。また、 μ_1^E に対する補正項の寄与の程度を示すため、(6.9)式中の各項の値を $\log r_1$ の値とともに上記の表中に記した。フガシチー補正に用いたベンゼンの第2ビリアル係数 $B_{11}^{(77)}$ およびモル容積 V_1° の値をTable 6.8に示す。

$$\log r_1 = \frac{\mu_1^E}{RT} = \log \frac{P}{P^\circ(1-x_2)} - \frac{B_{11}(P_1^\circ - P)}{2.3026 RT} + \frac{V_1^\circ(P_1^\circ - P)}{2.3026 RT} \quad (6.9)$$

ここで μ_1^E , r_1 はベンゼンの過剰化学ポテンシャルおよび活量係数で、 R は気体定数である。

Table 6.8 The second virial coefficients and liquid molar volumes of benzene

| T/K | $\frac{B_{11}}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{V_1^\circ}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|--------|--|---|
| 288.15 | -1593 | 88.357 |
| 293.15 | -1528 | 88.894 |
| 298.15 | -1468 | 89.436 |
| 303.15 | -1411 | 89.989 |
| 308.15 | -1356 | 90.539 |

Table 6.9 Smoothed values of vapor pressure P , excess chemical potential μ_1^E , and $\log_{10} \gamma_1$ of benzene for the mixture and terms which make up $\log_{10} \gamma_1$

| x_2 | $\frac{P}{\text{mmHg}}$ | $\frac{\mu_1^E}{\text{J mol}^{-1}}$ | $10^3 \log \gamma_1$ | $10^3 \log \frac{P}{P_1^0(1-x_2)}$ | $\frac{-10^3 B_{11}(P_1^0-P)}{2.3026RT}$ | $\frac{10^3 V_1^0(R^0-P)}{2.3026RT}$ |
|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|
| $T = 288.15 \text{ K}$ | | | | | | |
| 0.02 | 57.554 | - 4.496 | - 0.8150 | - 0.8675 | 0.04974 | 0.00276 |
| 0.04 | 56.320 | - 6.746 | - 1.223 | - 1.326 | 0.09725 | 0.00539 |
| 0.06 | 55.123 | - 7.506 | - 1.361 | - 1.512 | 0.1433 | 0.00795 |
| 0.08 | 53.946 | - 7.427 | - 1.346 | - 1.546 | 0.1887 | 0.01046 |
| 0.10 | 52.774 | - 7.117 | - 1.293 | - 1.539 | 0.2338 | 0.01297 |
| 0.12 | 51.599 | - 6.972 | - 1.264 | - 1.558 | 0.2790 | 0.01548 |
| 0.14 | 50.414 | - 7.291 | - 1.322 | - 1.664 | 0.3246 | 0.01801 |
| 0.16 | 49.217 | - 8.219 | - 1.490 | - 1.881 | 0.3707 | 0.02056 |
| 0.18 | 48.009 | - 9.752 | - 1.768 | - 2.208 | 0.4172 | 0.02314 |
| 0.20 | 46.798 | - 11.530 | - 2.090 | - 2.580 | 0.4639 | 0.02573 |
| 0.22 | 45.591 | - 13.205 | - 2.394 | - 2.932 | 0.5110 | 0.02831 |
| $T = 293.15 \text{ K}$ | | | | | | |
| 0.02 | 73.631 | - 0.7820 | - 0.1393 | - 0.1984 | 0.05579 | 0.0325 |
| 0.04 | 72.098 | - 1.477 | - 0.2631 | - 0.3810 | 0.1114 | 0.0648 |
| 0.06 | 72.158 | - 2.112 | - 0.3764 | - 0.5530 | 0.1670 | 0.0971 |
| 0.08 | 69.040 | - 2.720 | - 0.4847 | - 0.7200 | 0.2224 | 0.1294 |
| 0.10 | 67.511 | - 3.406 | - 0.6069 | - 0.9010 | 0.2780 | 0.1617 |
| 0.12 | 65.982 | - 4.138 | - 0.7373 | - 1.090 | 0.3335 | 0.1940 |
| 0.14 | 64.451 | - 4.996 | - 0.8901 | - 1.302 | 0.3890 | 0.2263 |
| 0.16 | 62.917 | - 6.026 | - 1.074 | - 1.544 | 0.4471 | 0.2587 |
| 0.18 | 61.379 | - 7.281 | - 1.297 | - 1.827 | 0.5005 | 0.2912 |
| 0.20 | 59.837 | - 8.779 | - 1.564 | - 2.153 | 0.55651 | 0.3238 |
| 0.22 | 58.291 | - 10.539 | - 1.878 | - 2.526 | 0.6126 | 0.3564 |
| 0.24 | 56.739 | - 12.667 | - 2.257 | - 2.965 | 0.6690 | 0.3892 |
| 0.26 | 55.183 | - 15.107 | - 2.692 | - 3.459 | 0.7255 | 0.4220 |
| 0.28 | 53.622 | - 17.930 | - 3.195 | - 4.022 | 0.7821 | 0.4551 |
| 0.30 | 52.056 | - 21.172 | - 3.772 | - 4.660 | 0.8390 | 0.4881 |
| 0.32 | 50.485 | - 24.870 | - 4.431 | - 5.380 | 0.8960 | 0.5213 |
| 0.34 | 48.911 | - 28.969 | - 5.162 | - 6.170 | 0.9531 | 0.5545 |

Table 6.9 - continued

| x_2 | $\frac{P}{\text{mmHg}}$ | $\frac{J}{\text{mol}^{-1}}$ | $10^3 \log T$ | $10^3 \log \frac{P}{P_0(1-x_2)}$ | $-\frac{10^3 B_{11}(P^0-P)}{2.3026RT}$ | $\frac{10^3 V_1^0(P^0-P)}{2.3026RT}$ |
|------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| 0.36 | 47.334 | -33.508 | -5.971 | -7.040 | 1.010 | 0.5878 |
| 0.38 | 45.754 | -38.532 | -6.866 | -7.996 | 1.067 | 0.6212 |
| 0.40 | 44.172 | -44.037 | -7.847 | -9.037 | 1.125 | 0.6546 |
| $T = 298.15 \text{ K}$ | | | | | | |
| 0.02 | 93.246 | -1.336 | -0.2341 | -0.3058 | 0.06755 | 0.00412 |
| 0.04 | 91.297 | -2.181 | -0.3821 | -0.5247 | 0.1344 | 0.00819 |
| 0.06 | 89.363 | -2.666 | -0.4671 | -0.6801 | 0.2007 | 0.01223 |
| 0.08 | 87.439 | -2.909 | -0.5097 | -0.7926 | 0.2667 | 0.01625 |
| 0.10 | 85.522 | -2.979 | -0.5219 | -0.8746 | 0.3324 | 0.02025 |
| 0.12 | 83.607 | -3.012 | -0.5277 | -0.9500 | 0.3981 | 0.02425 |
| 0.14 | 81.692 | -3.082 | -0.5369 | -1.029 | 0.4637 | 0.02825 |
| 0.16 | 79.774 | -3.231 | -0.5661 | -1.128 | 0.5295 | 0.03226 |
| 0.18 | 77.852 | -3.552 | -0.6223 | -1.254 | 0.5954 | 0.03627 |
| 0.20 | 75.923 | -4.137 | -0.7247 | -1.427 | 0.6615 | 0.04030 |
| 0.22 | 73.987 | -5.005 | -0.8768 | -1.649 | 0.7279 | 0.04435 |
| 0.24 | 72.043 | -6.214 | -1.089 | -1.932 | 0.7946 | 0.04841 |
| 0.26 | 70.092 | -7.758 | -1.359 | -2.273 | 0.8615 | 0.05249 |
| 0.28 | 68.134 | -9.665 | -1.693 | -2.679 | 0.9286 | 0.05658 |
| 0.30 | 66.170 | -11.931 | -2.090 | -3.147 | 0.9960 | 0.06068 |
| 0.32 | 64.203 | -14.471 | -2.535 | -3.664 | 1.063 | 0.06479 |
| 0.34 | 62.234 | -17.274 | -3.026 | -4.226 | 1.131 | 0.06890 |
| 0.36 | 60.267 | -20.200 | -3.540 | -4.810 | 1.198 | 0.07301 |
| 0.38 | 58.303 | -23.219 | -4.068 | -5.411 | 1.266 | 0.07711 |
| 0.40 | 56.349 | -26.034 | -4.561 | -5.975 | 1.323 | 0.08119 |
| $T = 303.15 \text{ K}$ | | | | | | |
| 0.02 | 117.046 | 1.935 | 0.3335 | 0.2535 | 0.07517 | 0.00474 |
| 0.04 | 114.688 | 3.088 | 0.5310 | 0.3697 | 0.1516 | 0.00967 |
| 0.06 | 112.304 | 5.013 | 0.8637 | 0.6223 | 0.2269 | 0.01445 |
| 0.08 | 109.901 | 3.849 | 0.6631 | 0.3368 | 0.3068 | 0.01957 |
| 0.10 | 107.489 | 3.796 | 0.6540 | 0.2445 | 0.3850 | 0.02455 |
| 0.12 | 105.073 | 3.623 | 0.6243 | 0.1315 | 0.4633 | 0.02955 |
| 0.14 | 102.659 | 3.468 | 0.5976 | 0.02158 | 0.5415 | 0.03454 |
| 0.16 | 100.248 | 3.358 | 0.5786 | -0.08057 | 0.6197 | 0.03952 |

Table 6.9 – continued

| x_2 | $\frac{P}{\text{mmHg}}$ | $\frac{\mu_1^E}{\text{J mol}^{-1}}$ | $10^3 \log \gamma_1$ | $10^3 \log \frac{P}{P_1^0(1-x_2)}$ | $\frac{-10^3 B_{11}(P_1^0-P)}{2.3026RT}$ | $\frac{10^3 V_1^0(P^0-P)}{2.3026RT}$ |
|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 0.18 | 97.843 | 3.372 | 0.5810 | -0.1611 | 0.6976 | 0.04449 |
| 0.20 | 95.444 | 3.520 | 0.6065 | -0.2184 | 0.7754 | 0.04945 |
| 0.22 | 93.049 | 3.758 | 0.6475 | -0.2599 | 0.8530 | 0.05440 |
| 0.24 | 90.655 | 4.011 | 0.6911 | -0.2988 | 0.9306 | 0.05994 |
| 0.26 | 88.257 | 4.139 | 0.7131 | -0.3596 | 1.008 | 0.06431 |
| 0.28 | 85.848 | 3.926 | 0.6764 | -0.4793 | 1.086 | 0.06929 |
| 0.30 | 83.421 | 3.133 | 0.5398 | -0.6997 | 1.165 | 0.07431 |
| 0.32 | 80.967 | 1.429 | 0.2462 | -1.078 | 1.245 | 0.07938 |
| 0.34 | 78.474 | -1.655 | -0.2851 | -1.695 | 1.325 | 0.08453 |
| 0.36 | 75.929 | -6.683 | -1.152 | -2.649 | 1.408 | 0.08980 |
| 0.38 | 73.318 | -14.335 | -2.470 | -4.058 | 1.493 | 0.09519 |
| 0.40 | 70.626 | -25.438 | -4.383 | -6.064 | 1.580 | 0.1008 |
| $T = 308.15 \text{ K}$ | | | | | | |
| 0.02 | 145.435 | 0.9662 | 0.1638 | 0.06749 | 0.09025 | 0.00603 |
| 0.04 | 142.480 | 1.771 | 0.3002 | 0.1073 | 0.1808 | 0.01207 |
| 0.06 | 139.497 | 2.077 | 0.3521 | 0.06165 | 0.2722 | 0.01818 |
| 0.08 | 136.508 | 2.260 | 0.3830 | -0.05090 | 0.3638 | 0.02429 |
| 0.10 | 133.516 | 2.368 | 0.4614 | -0.08456 | 0.4555 | 0.03041 |
| 0.12 | 130.603 | 3.990 | 0.6763 | -0.09511 | 0.5448 | 0.03638 |
| 0.14 | 127.490 | 1.683 | 0.2852 | -0.3977 | 0.6402 | 0.04274 |
| 0.16 | 124.498 | 1.702 | 0.2885 | -0.4923 | 0.7319 | 0.04887 |
| 0.18 | 121.509 | 1.796 | 0.2977 | -0.5808 | 0.8235 | 0.05498 |
| 0.20 | 118.524 | 1.870 | 0.3170 | -0.6591 | 0.9150 | 0.06109 |
| 0.22 | 115.543 | 2.048 | 0.3471 | -0.7263 | 1.006 | 0.06719 |
| 0.24 | 112.567 | 2.456 | 0.3929 | -0.7779 | 1.098 | 0.07328 |
| 0.26 | 109.855 | 8.685 | 1.472 | 0.2127 | 1.181 | 0.07883 |
| 0.28 | 106.908 | 9.782 | 1.658 | 0.3023 | 1.271 | 0.08456 |
| 0.30 | 103.964 | 10.982 | 1.862 | 0.4096 | 1.361 | 0.09088 |
| 0.32 | 101.025 | 12.346 | 2.093 | 0.5446 | 1.451 | 0.09690 |
| 0.34 | 97.747 | 4.203 | 0.7123 | -0.8159 | 1.552 | 0.1036 |
| 0.36 | 94.791 | 5.766 | 0.9773 | -0.7745 | 1.642 | 0.1096 |
| 0.38 | 91.835 | 6.261 | 1.0897 | -0.7588 | 1.733 | 0.1157 |
| 0.40 | 88.877 | 7.127 | 1.208 | -0.7372 | 1.823 | 0.1217 |

次いで、各温度における過剰 Gibbs エネルギー ΔG^E ((5.11) 式 参照) の濃度依存性が Redlich-Kister の式

$$\Delta G^E = x_1 x_2 \{ a_g + b_g (1 - 2 x_2) + c_g (1 - 2 x_2)^2 \} \quad (6.10)$$

で表わされるものとして、(6.10) 式より導かれたベンゼンの過剰化学ポテンシャルの式

$$\mu_1^E = x_2^2 \{ a_g - b_g (1 - 4 x_1) + c_g (1 - 8 x_1 + 12 x_1^2) \} \quad (6.11)$$

を用いて、式中のパラメーター a_g , b_g , c_g の最適値を最小二乗法により求めた。

得られた結果および標準偏差を Table 6.10 に示す。

Table 6.10 Values of the parameters in eq.(6.11) which have been determined by the least squares method

| T/K | a_g | b_g | c_g | $\frac{\sigma(\mu_1^E)}{J \text{ mol}^{-1}}$ |
|--------|---------|---------|---------|--|
| 288.15 | -306.22 | 19.922 | -10.935 | 4.788 |
| 293.15 | -256.50 | -9.195 | 16.726 | 2.140 |
| 298.15 | -127.23 | 4.560 | 8.293 | 1.885 |
| 303.15 | 53.716 | -35.018 | 1.926 | 4.003 |
| 308.15 | 50.219 | -1.052 | -1.145 | 1.965 |

以上、本測定の結果は Table 6.9 から明らかなように、ベンゼンの過剰化学ポテンシャル μ_1^E の値は小さく、理想溶液からのずれが小さいこと、ならびにフガシチー補正の項が大きく寄与していることを示している。また、Fig. 6.1 ~ 6.2 に示したように μ_1^E の値は温度とともに増加し、288.15, 293.15, 298.15 K では僅かに負であるが、303.15 K では測定濃度 $x_2 = 0.33$ 付近までは正になり、308.15 K においても正であることが判った。

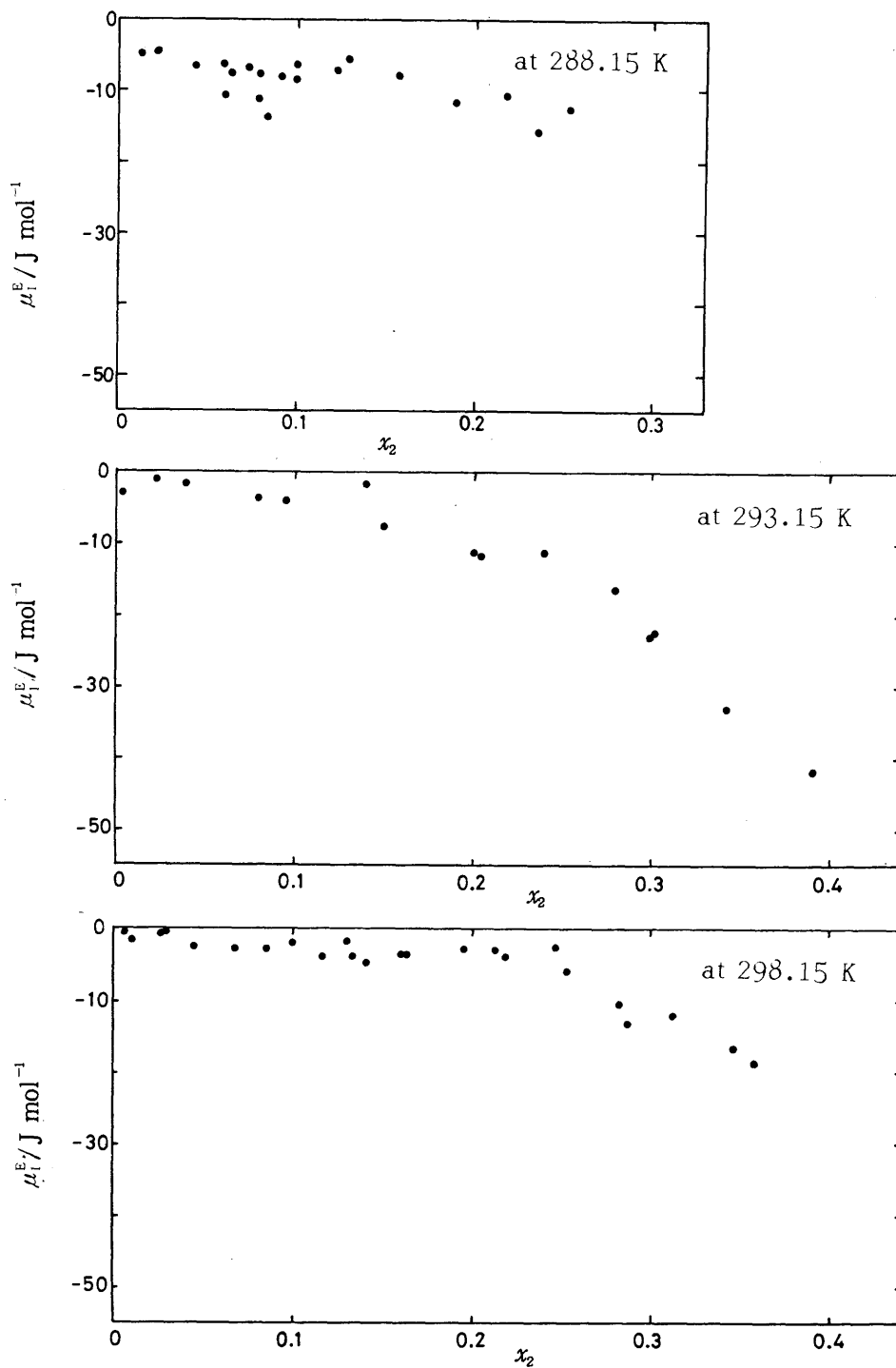


Fig. 6.1 Excess chemical potential of benzene for benzene + *o*-terphenyl system at 288.15, 293.15 and 298.15K.

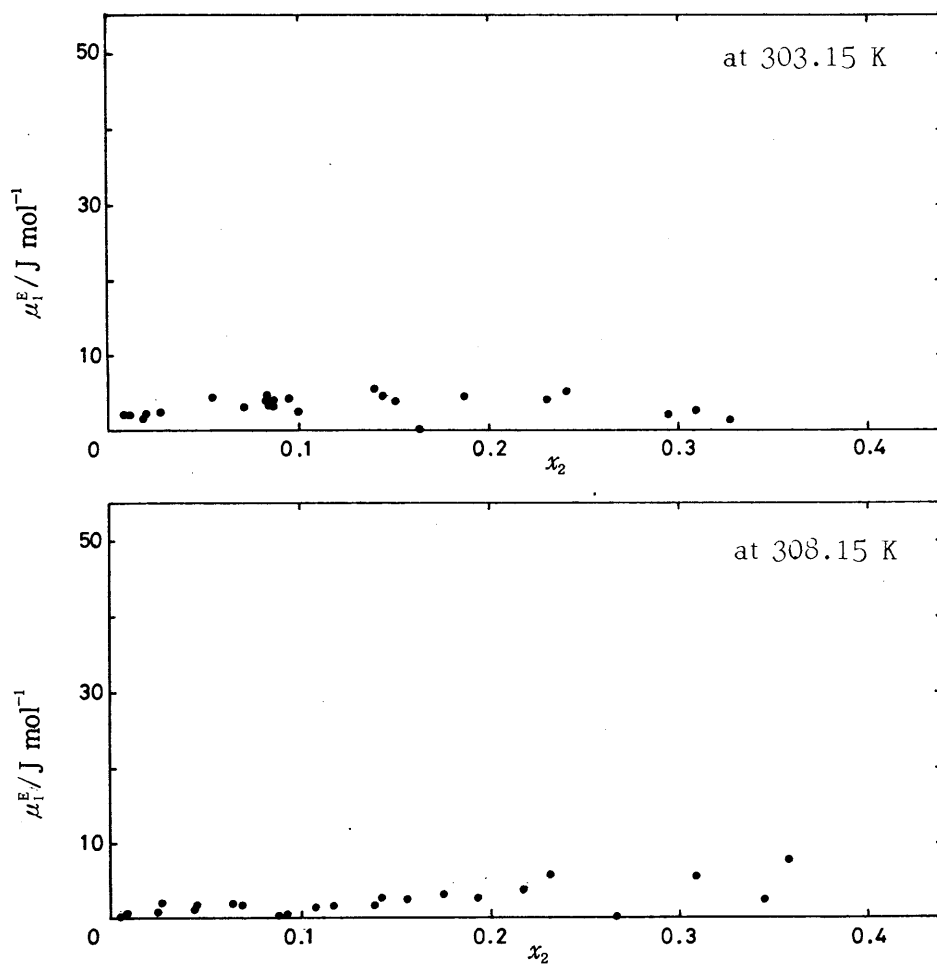


Fig. 6.2 Excess chemical potential of benzene for benzene + *o*-terphenyl system at 303.15 and 308.15K.

6.4.2 溶液理論の検討

o-テルフェニル-ベンゼン系の過剰 Gibbs エネルギーは明瞭な温度変化を示し、303 K より低温では負、高温では正であることがわかった。

そこで、この系に Miller-Guggenheim の理論¹⁾を適用し、ビフェニルや他のテルフ

エニル異性体の系と比較した。この理論によれば、 N_1 個のモノマーと N_2 個の r -
 マーより成る二成分溶液について、モノマーの活量係数 γ_1 は

$$\log \gamma_1 = -\log (1-x_2) + \log [N_1/(N_1+N_2)] + \frac{z}{2} \log [(N_1+rN_2)/(N_1+qN_2)] \\ + (1/2.3026) [qN_2/(N_1+qN_2)]^2 w/kT \quad (6.20)$$

で与えられる。ここで z は分子の平均の配位数で、 zq は r -マー分子の最近接分

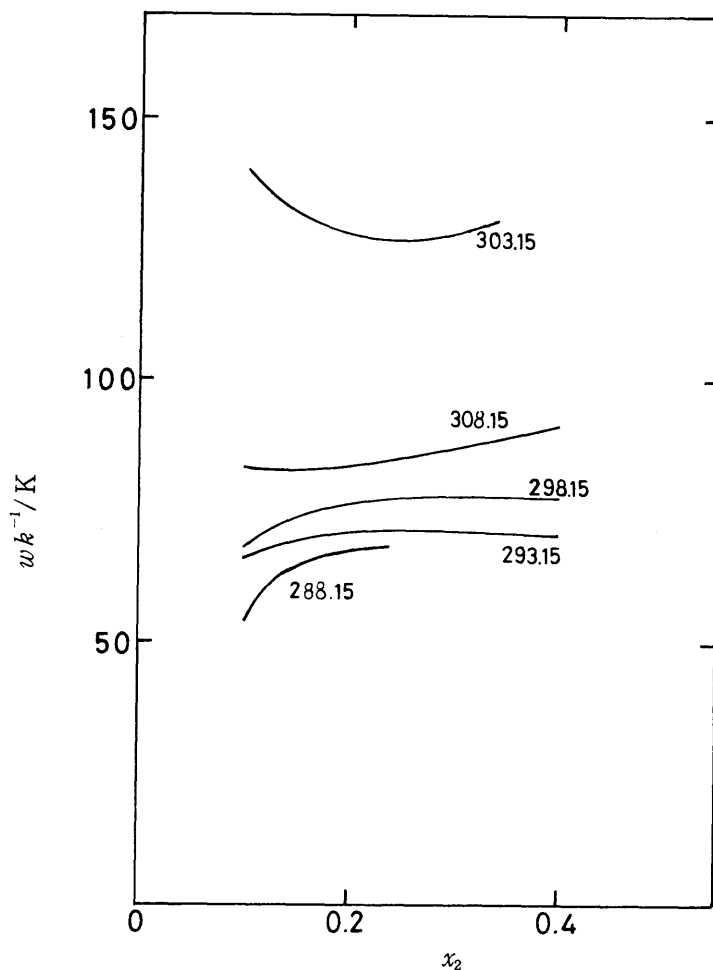


Fig. 6.3 Interaction parameter obtained with Guggenheim's
 zeroth approximation($z=6$) at 288.15, 293.15, 298.15,
 303.15 and 308.15 K.

子の接触対の数である。 w はモノマーと r -マーの相互作用を表わす自由エネルギー・パラメーターで k はボルツマン定数である。

ベンゼンの最近接近傍数を z ， o -テルフェニルのそれを $zq=rz-2r+2$ とし， $z=6, 8, 10, 12$ の場合について相互作用パラメーター w/k を実験結果より算出した。 $z=6$ の場合の w/k をTable 6.11 およびFig. 6.3に示した。 z を8, 10, 12と変えて計算した場合は w/k の値が僅かに大きくなるのみであった。モル分率 $x_2=0.1$ 以下はフガシチー補正の寄与が大きすぎるので現在の考察からは除外した。

Table 6.11 Guggenheim's interaction parameter w/k at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 and 308.15K

| x_2 | wk^{-1}/K | | | | |
|-------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | 288.15 | 293.15 | 298.15 | 303.15 | 308.15 |
| 0.10 | 54.0 | 65.4 | 68.1 | 140 | 83.4 |
| 0.12 | 60.4 | 67.2 | 71.0 | 136 | 82.9 |
| 0.14 | 63.8 | 68.4 | 73.1 | 133 | 82.9 |
| 0.16 | 65.5 | 69.3 | 74.5 | 131 | 83.0 |
| 0.18 | 66.4 | 70.0 | 75.5 | 129 | 83.4 |
| 0.20 | 67.0 | 70.5 | 76.3 | 128 | 83.9 |
| 0.22 | 67.7 | 70.8 | 76.8 | 127 | 84.5 |
| 0.24 | 69.1 | 71.0 | 77.1 | 127 | 85.1 |
| 0.26 | | 71.2 | 77.3 | 127 | 85.8 |
| 0.28 | | 71.2 | 77.5 | 127 | 86.5 |
| 0.30 | | 71.2 | 77.5 | 128 | 87.3 |
| 0.32 | | 71.1 | 77.6 | 129 | 88.1 |
| 0.34 | | 70.9 | 77.6 | 131 | 88.9 |
| 0.36 | | 70.7 | 77.7 | 134 | 89.6 |
| 0.38 | | 70.5 | 77.7 | 137 | 90.4 |
| 0.40 | | 70.2 | 77.9 | 141 | 91.1 |

以上の通り， w/k の値は 70 ～ 130 K となり，ベンゼン-ビフェニル系が 77 K，ベンゼン-*m*-テルフェニル系が 100 K，ベンゼン-*p*-テルフェニル系が 322 K であることと比べると w/k の大きさは極端にはずれていない。しかし w/k が大きく濃度変化することは他のベンゼン-オリゴフェニル系ではみられない特色である。

また，Miller-Guggenheim の式は配位数 z を無限大にすると Flory-Huggins^{2,63)} の式 (6.21) になる。

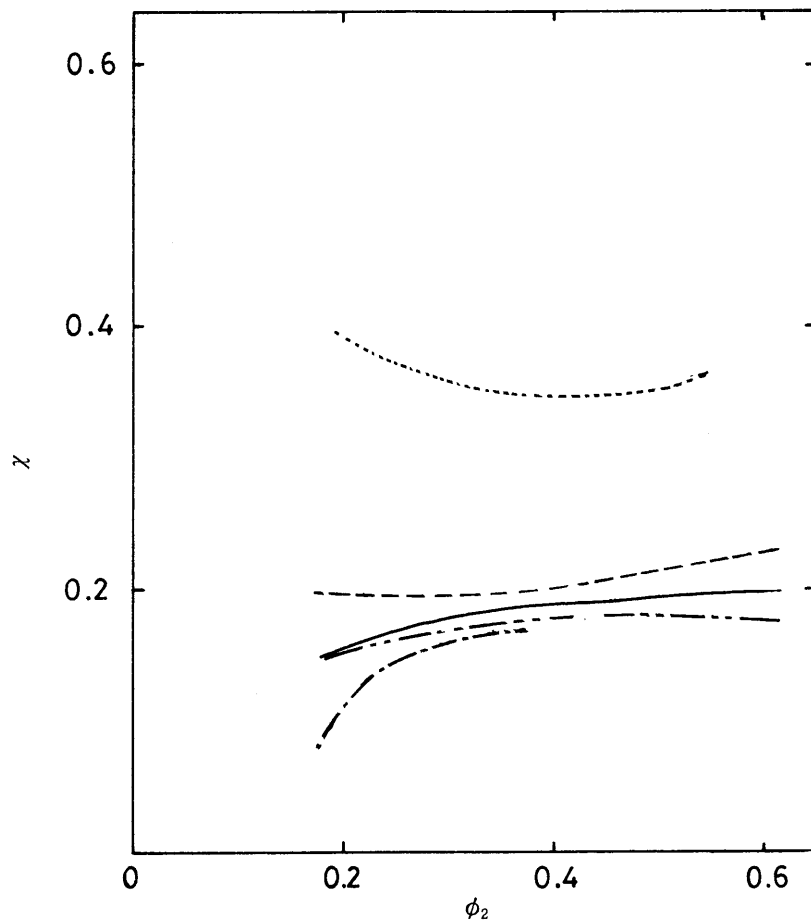


Fig. 6.4 Concentration dependence of χ parameter of benzene + *o*-terphenyl system : —·—·, 288.15 K; — — —, 293.15 K; ———, 298.15 K; ·····, 303.15 K; - - - - , 308.15 K.

$$\log r_1 = \log [(1 - \phi_2) / (1 - x_2)] + (1/2.3026)(1 - 1/r) \phi_2 \\ + (1/2.3026) \chi \phi_2^2 \quad (6.21)$$

ここで ϕ_2 は r-マーの容積分率， r は r-マーとモノマーのモル容積の比， χ は溶質と溶媒の自由エネルギー・パラメーターである。

Flory-Huggins の χ パラメーターを 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 K について求めた結果を Table 6.12 および Fig. 6.4 に示した。

Table 6.12 Flory-Huggins interaction parameter χ at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 and 308.15 K

| x_2 | χ | | | | |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 288.15 | 293.15 | 298.15 | 303.15 | 308.15 |
| 0.10 | 0.120 | 0.154 | 0.158 | 0.383 | 0.197 |
| 0.12 | 0.142 | 0.160 | 0.168 | 0.371 | 0.197 |
| 0.14 | 0.154 | 0.165 | 0.175 | 0.362 | 0.197 |
| 0.16 | 0.161 | 0.169 | 0.181 | 0.356 | 0.198 |
| 0.18 | 0.164 | 0.171 | 0.185 | 0.352 | 0.200 |
| 0.20 | 0.167 | 0.176 | 0.188 | 0.349 | 0.202 |
| 0.22 | 0.170 | 0.177 | 0.190 | 0.348 | 0.205 |
| 0.24 | | 0.178 | 0.192 | 0.347 | 0.207 |
| 0.26 | | 0.179 | 0.193 | 0.348 | 0.210 |
| 0.28 | | 0.179 | 0.194 | 0.350 | 0.213 |
| 0.30 | | 0.179 | 0.195 | 0.353 | 0.216 |
| 0.32 | | 0.179 | 0.196 | 0.358 | 0.218 |
| 0.34 | | 0.179 | 0.196 | 0.365 | 0.222 |
| 0.36 | | 0.178 | 0.197 | 0.374 | 0.225 |
| 0.38 | | 0.177 | 0.198 | 0.385 | 0.227 |
| 0.40 | | 0.177 | 0.199 | 0.399 | 0.230 |

この様に Flory-Huggins の理論を用いて相互作用パラメーター χ を求めた結果、 χ は大きく濃度依存性を示し、ビフェニルや、 m -および p -テルフェニル系の様に簡単には単に分子の大きさの違う溶液として取扱うことができないことが明らかになった。

Flory によって新たに提出された対応状態理論¹⁰⁾は過剰モル容積の正負のみならず、その値をもかなり良く表わすことの出来る理論であるとされ、種々の系の熱力学的性質について実験値との比較が行われている。それで、Flory の理論がどの程度までベンゼン- o -テルフェニル系の過剰化学ポテンシャルを表わし得るかを調べた。

288.15 ~ 308.15 K までのベンゼンおよび o -テルフェニルの特性パラメーターおよび Berthelot の近似を用いて算出した相互作用パラメーター X_{12} はすでに第 3 章で Table 3.9, 3.10 に示した値を用いた。

これらの特性パラメーターおよび X_{12} を用いて求めた 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 K におけるベンゼンの過剰化学ポテンシャルをそれぞれ Table 6.13 ~ 6.17 の第 3 欄に示し、実測値との差を第 4 欄に示した。これらの値より明らかなように負の μ_1^E に対しても、Flory の対応状態理論から計算した μ_1^E は全て正の値を与え、全く一致は見られなかった。

次に実験値を良く表わすように最小二乗法を用いてそれぞれの温度における X_{12} の値を決定し、濃度変化を実測値と比較した結果を Table 6.13 ~ 6.17 の第 5, 6 欄に示し、Table 6.18 に最小二乗法で決定した X_{12} の値を示した。過剰化学ポテンシャルの値は 288.15 K 以外ではほぼ実測値に合ったが、濃度変化の様子を十分に表わすことは出来なかった。この原因は分子のセグメントに剛体球近似を用いたためではないかと考え、セグメント当りの接触対の数 s_1/s_2 をも調整パラメーターとして取扱い、最小二乗法を用いてパラメーター X_{12} , s_1/s_2 を求め (Table 6.19 に示した)、実測値と比較した結果を Table 6.20 ~ 6.24 に示した。

この様に Flory の対応状態の理論においてセグメント上の接触対の数の比 s_1/s_2

および相互作用パラメーター X_{12} を共に調整パラメーターとして最小二乗法により求めたが、この値を用いてもよい一致は見られなかった。

Table 6.13 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 288.15 K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | (Berthelot relationship) | | (l.s. method* X_{12}) | |
|--------------------|--|---|--|---|--|
| | | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ |
| 0.01231 | - 4.989 | 0.0140 | - 5.003 | - 0.1265 | - 4.863 |
| 0.02270 | - 4.847 | 0.0693 | - 4.916 | - 0.4000 | - 4.448 |
| 0.04282 | - 6.639 | 0.3726 | - 7.012 | - 1.242 | - 5.397 |
| 0.05958 | - 6.274 | 0.8792 | - 7.153 | - 2.159 | - 4.116 |
| 0.05961 | - 10.087 | 0.8803 | - 10.967 | - 2.161 | - 4.902 |
| 0.06387 | - 7.879 | 1.050 | - 8.929 | - 2.415 | - 5.464 |
| 0.07203 | - 6.963 | 1.424 | - 8.387 | - 2.922 | - 4.042 |
| 0.07884 | - 11.314 | 1.784 | - 13.098 | - 3.361 | - 3.538 |
| 0.07995 | - 7.542 | 1.847 | - 9.389 | - 3.433 | - 4.109 |
| 0.08296 | - 13.871 | 2.024 | - 15.895 | - 3.632 | - 5.800 |
| 0.09041 | - 8.148 | 2.498 | - 10.646 | - 4.132 | - 4.017 |
| 0.09935 | - 8.299 | 3.136 | - 11.435 | - 4.744 | - 3.555 |
| 0.09964 | - 6.625 | 3.158 | - 9.783 | - 4.765 | - 1.861 |
| 0.12256 | - 7.048 | 5.127 | - 12.175 | - 6.382 | - 0.667 |
| 0.12871 | - 5.539 | 5.731 | - 11.270 | - 6.823 | 1.284 |
| 0.15624 | - 7.817 | 8.785 | - 16.602 | - 8.829 | 1.011 |
| 0.18879 | - 11.523 | 13.016 | - 24.539 | - 11.258 | - 0.266 |
| 0.21767 | - 10.642 | 17.180 | - 27.822 | - 13.487 | 2.842 |
| 0.23576 | - 15.823 | 19.921 | - 35.744 | - 14.932 | - 0.891 |
| 0.25227 | - 12.661 | 22.488 | - 35.149 | - 16.292 | 3.631 |
| Standard deviation | | | | | 3.743 |

*least squares method

Table 6.14 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 293.15K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | (Berthelot relationship) | | (l.s. method X_{12}) | |
|--------------------|--|---|--|---|--|
| | | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ |
| 0.00396 | - 2.921 | 0.00593 | - 2.927 | - 0.0118 | - 2.910 |
| 0.02260 | - 0.983 | 0.2092 | - 1.192 | - 0.345 | - 0.637 |
| 0.03906 | - 1.495 | 0.6776 | - 2.173 | - 0.935 | - 0.561 |
| 0.07932 | - 3.855 | 3.1088 | - 6.963 | - 3.100 | - 0.755 |
| 0.09507 | - 3.901 | 4.551 | - 8.452 | - 4.127 | 0.227 |
| 0.14097 | - 1.541 | 10.120 | - 11.661 | - 7.483 | 5.942 |
| 0.15095 | - 7.506 | 11.559 | - 19.064 | - 8.273 | 0.768 |
| 0.20095 | - 11.827 | 19.648 | - 31.475 | - 12.544 | 0.717 |
| 0.20759 | - 11.060 | 20.806 | - 31.866 | - 13.153 | 2.092 |
| 0.23889 | - 11.018 | 26.424 | - 37.441 | - 16.172 | 5.155 |
| 0.27953 | - 15.478 | 33.910 | - 49.388 | - 20.498 | 5.020 |
| 0.29927 | - 22.980 | 37.541 | - 60.521 | - 22.782 | - 0.198 |
| 0.30105 | - 22.378 | 37.867 | - 60.244 | - 22.994 | 0.617 |
| 0.34285 | - 30.296 | 45.363 | - 75.656 | - 28.289 | - 2.007 |
| 0.39135 | - 41.788 | 53.508 | - 95.230 | - 35.220 | - 6.567 |
| Standard deviation | | | | | 3.161 |

Table 6.15 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 298.15K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | (Berthelot relationship) | | (l.s. method X_{12}) | |
|--------------------|--|---|---|---|---|
| | | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{-\mu_1^E(\text{calc.})}$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{-\mu_1^E(\text{calc.})}$ |
| 0.00755 | - 0.401 | 0.0371 | - 0.439 | - 0.0219 | - 0.379 |
| 0.01288 | - 1.412 | 0.109 | - 1.521 | - 0.0614 | - 1.351 |
| 0.02686 | - 0.602 | 0.483 | - 1.085 | - 0.238 | - 0.363 |
| 0.02928 | - 0.279 | 0.576 | - 0.856 | - 0.278 | - 0.001 |
| 0.04502 | - 2.457 | 1.386 | - 3.844 | - 0.581 | - 1.876 |
| 0.06795 | - 2.555 | 3.190 | - 5.745 | - 1.122 | - 1.432 |
| 0.08528 | - 2.570 | 5.017 | - 7.587 | - 1.577 | - 0.993 |
| 0.10086 | - 1.951 | 6.970 | - 8.921 | - 2.007 | 0.056 |
| 0.11063 | - 3.720 | 9.218 | - 12.938 | - 2.462 | - 1.258 |
| 0.13026 | - 1.529 | 11.356 | - 12.885 | - 2.870 | 1.342 |
| 0.13346 | - 3.733 | 11.882 | - 15.615 | - 2.969 | - 0.765 |
| 0.14094 | - 4.783 | 13.144 | - 17.926 | - 3.202 | - 1.581 |
| 0.16056 | - 3.399 | 16.654 | - 20.053 | - 3.845 | 0.446 |
| 0.16337 | - 3.442 | 17.176 | - 20.620 | - 3.941 | 0.499 |
| 0.19587 | - 2.609 | 23.541 | - 26.150 | - 5.146 | 2.536 |
| 0.21260 | - 2.982 | 26.986 | - 29.968 | - 5.846 | 2.863 |
| 0.21841 | - 3.812 | 28.201 | - 32.013 | - 6.103 | 2.291 |
| 0.24751 | - 2.497 | 34.384 | - 36.882 | - 7.526 | 5.029 |
| 0.25350 | - 5.908 | 35.669 | - 41.576 | - 7.848 | 1.940 |
| 0.28272 | - 10.423 | 41.939 | - 52.362 | - 9.582 | - 0.842 |
| 0.28751 | - 13.143 | 42.962 | - 56.165 | - 9.893 | - 3.250 |
| 0.31276 | - 12.049 | 48.306 | - 60.355 | - 11.667 | - 0.382 |
| 0.34699 | - 15.176 | 55.336 | - 70.512 | - 14.457 | - 0.719 |
| 0.35843 | - 18.641 | 57.612 | - 76.253 | - 15.493 | - 3.148 |
| Standard deviation | | | | | 1.897 |

Table 6.16 Comparison of $\mu_i^E(\text{obs.})$ with $\mu_i^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 303.15K

| x_2 | $\frac{\mu_i^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | (Berthelot relationship) | | (l.s. method X_{12}) | |
|--------------------|--|---|--|---|--|
| | | $\frac{\mu_i^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_i^E(\text{obs.}) - \mu_i^E(\text{calc.})$ | $\frac{\mu_i^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_i^E(\text{obs.}) - \mu_i^E(\text{calc.})$ |
| 0.00944 | 2.266 | 0.0856 | 2.181 | 0.0012 | 2.265 |
| 0.00968 | 2.033 | 0.0900 | 1.943 | 0.0013 | 2.032 |
| 0.01124 | 2.204 | 0.1212 | 2.083 | 0.0019 | 2.202 |
| 0.01960 | 1.733 | 0.368 | 1.365 | 0.011 | 1.722 |
| 0.02020 | 2.422 | 0.391 | 2.031 | 0.012 | 2.411 |
| 0.02806 | 2.585 | 0.753 | 1.831 | 0.031 | 2.554 |
| 0.05460 | 4.767 | 2.819 | 1.949 | 0.202 | 4.565 |
| 0.07198 | 3.091 | 4.828 | - 1.737 | 0.412 | 2.678 |
| 0.08250 | 4.397 | 6.275 | - 1.878 | 0.577 | 3.819 |
| 0.08353 | 4.947 | 6.425 | - 1.478 | 0.595 | 4.352 |
| 0.08475 | 3.737 | 6.606 | - 2.863 | 0.616 | 3.121 |
| 0.08620 | 3.616 | 6.823 | - 3.207 | 0.642 | 2.974 |
| 0.08680 | 4.355 | 6.913 | - 2.558 | 0.653 | 3.703 |
| 0.09531 | 4.480 | 8.252 | - 3.772 | 0.813 | 3.667 |
| 0.09988 | 2.634 | 9.011 | - 6.377 | 0.906 | 1.728 |
| 0.14035 | 5.563 | 16.783 | - 11.220 | 1.864 | 3.700 |
| 0.14455 | 4.727 | 17.683 | - 12.957 | 1.972 | 2.754 |
| 0.15137 | 4.011 | 19.175 | - 15.165 | 2.150 | 1.861 |
| 0.16350 | 0.239 | 21.917 | - 21.678 | 2.467 | - 2.228 |
| 0.18696 | 4.818 | 27.485 | - 22.667 | 3.065 | 1.753 |
| 0.23029 | 4.277 | 38.387 | 34.109 | 3.992 | 0.285 |
| 0.24096 | 5.440 | 41.141 | 35.702 | 4.163 | 1.276 |
| 0.29450 | 2.223 | 55.021 | 52.791 | 4.530 | - 2.301 |
| 0.30943 | 2.844 | 58.842 | 55.998 | 4.460 | - 1.616 |
| 0.32758 | 1.471 | 63.423 | 61.952 | 4.258 | - 2.787 |
| Standard deviation | | | | | 2.755 |

Table 6.17 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 308.15K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | (Berthelot relationship) | | (l.s. method X_{12}) | |
|--------------------|--|---|--|---|--|
| | | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ |
| 0.00586 | 0.158 | 0.0394 | 0.119 | 0.00313 | 0.155 |
| 0.00846 | 0.848 | 0.0813 | 0.767 | 0.00637 | 0.842 |
| 0.02535 | 0.921 | 0.718 | 0.204 | 0.0654 | 0.856 |
| 0.02692 | 2.071 | 0.808 | 1.263 | 0.0746 | 1.996 |
| 0.04394 | 1.246 | 2.120 | - 0.873 | 0.220 | 1.027 |
| 0.04485 | 1.720 | 2.207 | - 0.487 | 0.230 | 1.490 |
| 0.06409 | 1.999 | 4.408 | - 2.410 | 0.499 | 1.500 |
| 0.06898 | 1.874 | 5.075 | - 3.201 | 0.583 | 1.291 |
| 0.08948 | 0.422 | 8.298 | - 7.876 | 0.999 | - 0.577 |
| 0.09345 | 0.967 | 8.997 | - 8.300 | 1.090 | - 0.393 |
| 0.10806 | 1.421 | 11.757 | - 10.336 | 1.446 | - 0.024 |
| 0.11699 | 1.756 | 13.579 | - 11.823 | 1.678 | 0.078 |
| 0.13937 | 1.967 | 18.534 | - 16.568 | 2.284 | - 0.317 |
| 0.14369 | 2.899 | 19.548 | - 16.649 | 2.403 | 0.496 |
| 0.15604 | 2.674 | 22.533 | - 19.859 | 2.741 | - 0.0669 |
| 0.17495 | 3.291 | 27.320 | - 24.029 | 3.239 | 0.0520 |
| 0.19348 | 2.727 | 32.215 | - 35.252 | 3.686 | - 0.959 |
| 0.21753 | 3.925 | 38.781 | - 34.856 | 4.171 | - 0.246 |
| 0.23191 | 5.710 | 42.781 | - 37.070 | 4.394 | 1.316 |
| 0.26679 | 0.233 | 52.581 | - 52.348 | 4.675 | - 4.442 |
| 0.30928 | 5.570 | 64.428 | - 58.858 | 4.417 | 1.153 |
| 0.34568 | 2.507 | 74.257 | - 71.750 | 3.586 | - 1.079 |
| 0.35807 | 7.756 | 77.503 | - 69.747 | 3.164 | 4.592 |
| Standard deviation | | | | | 1.570 |

Table 6.18 Values of X_{12} determined by the least squares method of μ_1^E

| T/K | $\frac{X_{12}}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\mu_1^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------------------------------|---|
| 288.15 | 8.529 | 3.74 |
| 293.15 | 9.545 | 3.16 |
| 298.15 | 12.112 | 1.90 |
| 303.15 | 14.963 | 2.91 |
| 308.15 | 15.043 | 2.84 |

Table 6.19 The values of X_{12} and s_1/s_2 determined by the least squares method of μ_1^E

| T/K | s_1/s_2 | $\frac{X_{12}}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\mu_1^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------|-----------------------------------|---|
| 288.15 | 2.9494 | 35.303 | 3.105 |
| 293.15 | 2.4985 | 26.209 | 4.890 |
| 298.15 | 2.6010 | 36.483 | 3.687 |
| 303.15 | 2.7741 | 51.845 | 5.154 |
| 308.15 | 2.6794 | 50.732 | 3.401 |

σ = Standard deviation

Table 6.20 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 288.15K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ |
|---------|--|---|--|
| 0.01231 | — 4.989 | — 0.189 | — 4.800 |
| 0.02270 | — 4.848 | — 0.590 | — 4.257 |
| 0.04282 | — 6.640 | — 1.786 | — 4.853 |
| 0.05958 | — 6.275 | — 3.029 | — 3.246 |
| 0.05961 | — 7.062 | — 3.031 | — 4.031 |
| 0.06387 | — 7.880 | — 3.366 | — 4.514 |
| 0.07203 | — 6.964 | — 4.017 | — 2.946 |
| 0.07884 | — 6.899 | — 4.566 | — 2.333 |
| 0.07995 | — 7.543 | — 4.656 | — 2.887 |
| 0.08296 | — 9.432 | — 4.898 | — 4.534 |
| 0.09041 | — 8.149 | — 5.496 | — 2.653 |
| 0.09935 | — 8.300 | — 6.201 | — 2.099 |
| 0.09964 | — 6.625 | — 6.224 | — 0.401 |
| 0.12256 | — 7.049 | — 7.937 | 0.888 |
| 0.12871 | — 5.540 | — 8.367 | 2.827 |
| 0.15624 | — 7.817 | — 10.109 | 2.291 |
| 0.18879 | — 11.525 | — 11.769 | 0.244 |
| 0.21767 | — 10.644 | — 12.905 | 2.261 |
| 0.23576 | — 15.823 | — 13.479 | — 2.344 |
| 0.25227 | — 12.661 | — 13.925 | 1.264 |

Table 6.21 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 293.15K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ |
|---------|--|---|--|
| 0.00396 | — 2.921 | — 0.019 | — 2.902 |
| 0.02260 | — 0.983 | — 0.552 | — 0.431 |
| 0.03906 | — 1.495 | — 1.470 | — 0.025 |
| 0.07932 | — 3.855 | — 4.657 | 0.802 |
| 0.09507 | — 3.901 | — 6.069 | 2.169 |
| 0.14097 | — 1.541 | — 10.245 | 8.704 |
| 0.15095 | — 7.506 | — 11.134 | 3.629 |
| 0.20095 | — 11.827 | — 15.411 | 3.584 |
| 0.20759 | — 11.060 | — 15.958 | 4.897 |
| 0.23889 | — 11.018 | — 18.489 | 7.472 |
| 0.27953 | — 15.478 | — 21.725 | 6.247 |
| 0.29927 | — 22.980 | — 23.308 | 0.328 |
| 0.30105 | — 22.378 | — 23.452 | 1.075 |
| 0.34285 | — 30.296 | — 26.914 | — 3.382 |
| 0.39135 | — 41.788 | — 31.236 | — 10.552 |

Table 6.22 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 298.15K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ |
|---------|--|---|--|
| 0.00755 | — 0.401 | — 0.0554 | — 0.346 |
| 0.01288 | — 1.413 | — 0.135 | — 1.258 |
| 0.02686 | — 0.602 | — 0.599 | — 0.003 |
| 0.02928 | — 0.279 | — 0.698 | 0.418 |
| 0.04502 | — 2.457 | — 1.445 | — 1.012 |
| 0.06795 | — 2.555 | — 2.721 | 0.166 |
| 0.08528 | — 2.570 | — 3.719 | 1.149 |
| 0.10086 | — 1.951 | — 4.587 | 2.636 |
| 0.11663 | — 3.720 | — 5.409 | 1.689 |
| 0.13026 | — 1.529 | — 6.061 | 4.532 |
| 0.13346 | — 3.733 | — 6.206 | 2.472 |
| 0.14094 | — 4.783 | — 6.530 | 1.747 |
| 0.16056 | — 3.399 | — 7.293 | 3.894 |
| 0.16337 | — 3.442 | — 7.392 | 3.950 |
| 0.19587 | — 2.609 | — 8.356 | 5.747 |
| 0.21260 | — 2.982 | — 8.738 | 5.756 |
| 0.21841 | — 3.812 | — 8.855 | 5.043 |
| 0.24751 | — 2.497 | — 9.341 | 6.844 |
| 0.25350 | — 5.908 | — 9.425 | 3.516 |
| 0.28272 | — 10.423 | — 9.778 | — 0.645 |
| 0.28751 | — 13.143 | — 9.830 | — 3.313 |
| 0.31276 | — 12.049 | — 10.099 | — 1.950 |
| 0.34699 | — 15.176 | — 10.496 | — 4.680 |
| 0.35843 | — 18.641 | — 10.649 | — 7.991 |

Table 6.23 Comparison of $\mu_1^E(\text{obs.})$ with $\mu_1^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 303.15K

| x_2 | $\frac{\mu_1^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_1^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_1^E(\text{obs.}) - \mu_1^E(\text{calc.})$ |
|---------|--|---|--|
| 0.00944 | 2.266 | - 0.0657 | 2.332 |
| 0.00968 | 2.032 | - 0.0689 | 2.102 |
| 0.01124 | 2.204 | - 0.0915 | 2.295 |
| 0.01960 | 1.733 | - 0.254 | 1.987 |
| 0.02020 | 2.422 | - 0.268 | 2.691 |
| 0.02806 | 2.585 | - 0.473 | 3.058 |
| 0.05460 | 4.766 | - 1.297 | 6.064 |
| 0.07198 | 3.091 | - 1.799 | 4.890 |
| 0.08250 | 4.396 | - 2.046 | 6.442 |
| 0.08353 | 4.947 | - 2.067 | 7.014 |
| 0.08475 | 3.737 | - 2.092 | 5.829 |
| 0.08620 | 3.616 | - 2.170 | 5.735 |
| 0.08680 | 4.355 | - 2.131 | 6.486 |
| 0.09531 | 4.480 | - 2.269 | 6.749 |
| 0.09988 | 2.634 | - 2.326 | 4.960 |
| 0.14035 | 5.563 | - 2.235 | 7.798 |
| 0.14455 | 4.727 | - 2.163 | 6.889 |
| 0.15137 | 4.011 | - 2.021 | 6.031 |
| 0.16350 | 2.389 | - 1.694 | 1.933 |
| 0.18696 | 4.818 | - 0.806 | 5.624 |
| 0.23029 | 4.277 | 1.599 | 2.678 |
| 0.24096 | 5.440 | 2.316 | 3.123 |
| 0.29450 | 2.230 | 6.425 | - 4.195 |
| 0.30943 | 2.843 | 7.672 | - 4.828 |
| 0.32758 | 1.471 | 9.219 | - 7.748 |

Table 6.24 Comparison of $\mu_i^E(\text{obs.})$ with $\mu_i^E(\text{calc.})$ obtained by the Flory's theory at 308.15K

| x_2 | $\frac{\mu_i^E(\text{obs.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{\mu_i^E(\text{calc.})}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\mu_i^E(\text{obs.}) - \mu_i^E(\text{calc.})$ |
|---------|--|---|--|
| 0.00586 | 0.158 | -0.0240 | 0.183 |
| 0.00846 | 0.848 | -0.0495 | 0.898 |
| 0.02535 | 0.921 | -0.372 | 1.294 |
| 0.02692 | 2.071 | -0.412 | 2.483 |
| 0.04394 | 1.246 | -0.899 | 2.145 |
| 0.04485 | 1.720 | -0.927 | 2.646 |
| 0.06409 | 1.999 | -1.491 | 3.489 |
| 0.06898 | 1.874 | -1.621 | 3.495 |
| 0.08948 | 0.422 | -2.070 | 2.492 |
| 0.09345 | 0.697 | -2.134 | 2.831 |
| 0.10806 | 1.421 | -2.298 | 3.719 |
| 0.11699 | 1.756 | -2.338 | 4.093 |
| 0.13937 | 1.967 | -2.229 | 4.196 |
| 0.14369 | 2.899 | -2.174 | 5.073 |
| 0.15604 | 2.674 | -1.956 | 4.630 |
| 0.17495 | 3.291 | -1.457 | 4.748 |
| 0.19348 | 2.727 | -0.788 | 3.515 |
| 0.21753 | 3.925 | 0.313 | 3.612 |
| 0.23191 | 5.710 | 1.077 | 4.633 |
| 0.26679 | 0.233 | 3.188 | -2.955 |
| 0.30928 | 5.570 | 6.072 | -0.502 |
| 0.34568 | 2.507 | 8.638 | -6.131 |
| 0.35807 | 7.757 | 9.504 | -1.747 |

第 7 章 考 察

7.1 熱力学的立場からの考察

7.1.1 過剰エントロピーの決定

液体が互に混合して溶液を生じる主要な原因は、異種分子の混合により、エントロピーが増加し、系が安定化することである。したがって、溶液の性質がその系の混合エントロピーの値に大きく左右されることもあり、実在溶液の性質を理解する上で混合エントロピーの研究は混合エンタルピーの研究と同様に重要である。通常、溶液の混合自由エネルギーの決定は混合エンタルピーと合せて、混合エントロピーについての知見を得るために行われるといっても過言ではない。第 3 章で求めた混合エンタルピー ΔH^E と第 6 章で得られた過剰 Gibbs エネルギー ΔG^E より、過剰エントロピー ΔS^E は次式を用いて求められる。

$$\Delta S^E = (\Delta H^E - \Delta G^E) / T \quad (7.1)$$

本系の過剰 Gibbs エネルギーおよび混合エンタルピーの値はそれぞれ Redlich-Kister 型の実験式に最小二乗法で整理し、得られたパラメーターの値を、それぞれ Table 6.14 および Table 3.8 に示した。これらの値を用い、本系の混合エントロピーを算出した結果を過剰 Gibbs エネルギーおよび混合エンタルピーの値とともに Fig. 7.1 に示した。また、過剰エントロピーを Redlich-Kister 型の (7.2) 式に整理した際のパラメーター a_s , b_s , c_s の値を Table 7.1 にまとめた。

$$\Delta S^E = x_1 x_2 \{ a_s + b_s (x_1 - x_2) + c_s (x_1 - x_2)^2 \} \quad (7.2)$$

本系の過剰エントロピーの実測値は Fig. 7.2 に実線で示した様に過剰 Gibbs エネルギーが正負に変化してもすべて正の値を有し、温度の上昇と共に減少している。図中破線で示した曲線は測定濃度外で、この濃度では溶解度以上で溶液が実在しない濃度もあり、単に実験式からパラメーターの値を用いて補外した領域で

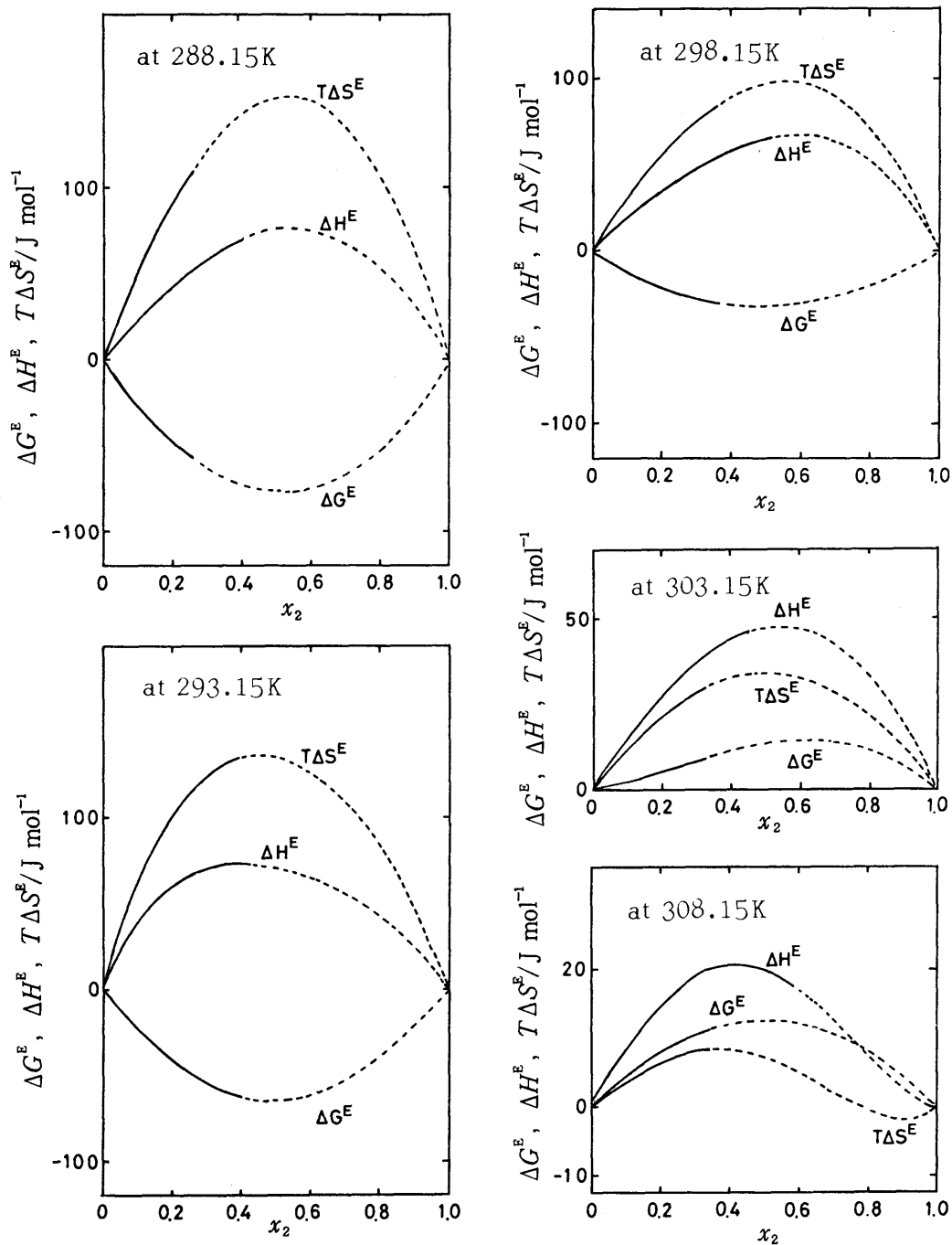


Fig. 7.1 Excess functions of benzene + *o*-terphenyl system: ΔG^E , from vapor pressures; ΔH^E , calorimetric results; $T\Delta S^E$, calculated from eq.(7.1). Broken lines show the extrapolated values.

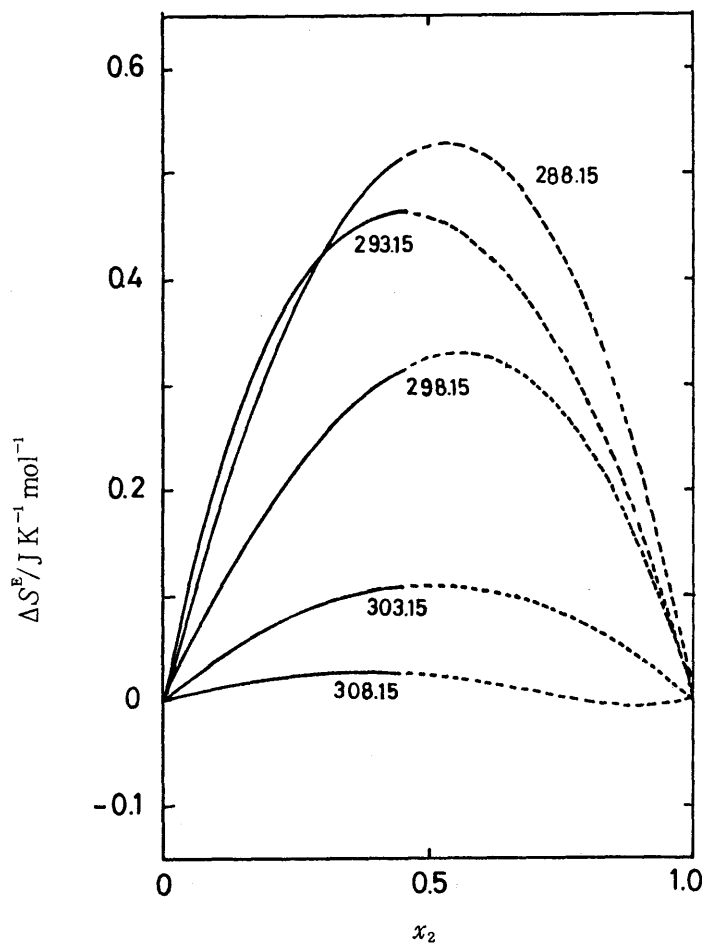


Fig. 7.2 Excess entropy of benzene + *o*-terphenyl system at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 and 308.15K calculated through equation (7.2), broken lines show the extrapolated values.

ある。それで今得られた過剰エントロピーと過剰モル容積の相関を調べると Fig. 7.3 の様になった。

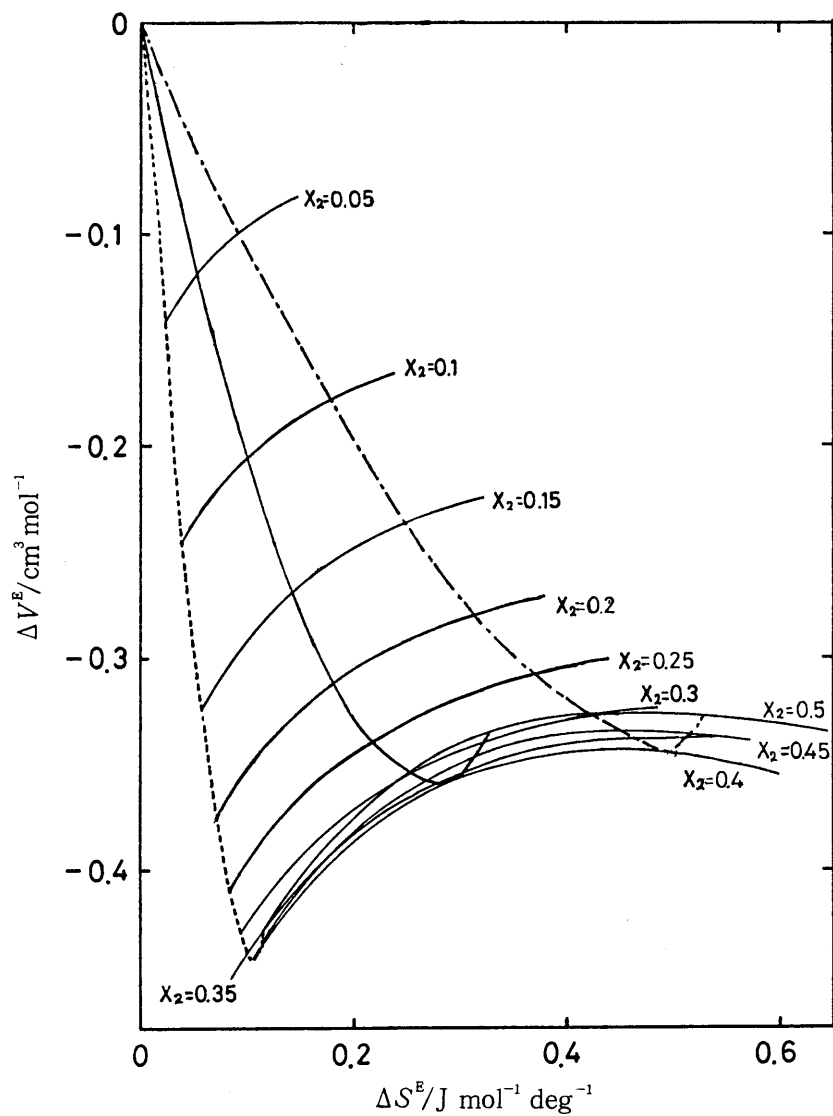


Fig. 7.3 Excess entropy of benzene + *o*-terphenyl plotted against the excess volume of mixing :—, 288.15 K; —, 298.15 K; ----, 303.15 K.

Table 7.1 Values of parameters a_s , b_s and c_s of equation(7.2)

| T/K | a_s | b_s | c_s |
|--------|--------|---------|---------|
| 288.15 | 2.107 | -0.283 | 0.0582 |
| 293.15 | 1.836 | -0.306 | 0.0334 |
| 298.15 | 1.303 | -0.304 | 0.0745 |
| 303.15 | 0.446 | -0.0131 | 0.00406 |
| 308.15 | 0.0952 | 0.117 | -0.0969 |

すなわち、同じ温度で比較すると、過剰モル容積の絶対値の増加に伴い、過剰エントロピーは増加しており、温度が低いほど同じ濃度に対して、あるいは同じ過剰モル容積に対して、より大きな過剰エントロピーを示す。逆に同じ過剰エントロピーに対しては温度が高いほど大きな収縮が生じていることがわかった。本系は混合により容積の収縮を示す系であり、収縮に伴うエントロピーの減少が生じているはずである。それにもかかわらず過剰エントロピーが正の値を示すことは、分子の並進運動の自由度以外、すなわち、回転および振動の自由度がエントロピーに寄与している可能性を示している。

7.1.2 定容過程の混合による過剰エントロピーへの変換

先に述べた様に *o*-テルフェニル-ベンゼン系は混合により容積の収縮を生じる。それ故、定圧下での混合エントロピーは収縮に伴うエントロピーの減少を生じている。そこで、第1章において測定した過剰モル容積 ΔV^E の値を用い、Scatchard⁶⁷ の式(7.3)にしたがって、定容過程での混合により生じる過剰エントロピー ΔS_V^E を求めた。

$$\Delta S_V^E = \Delta S_P^E - \left(\frac{\alpha}{\kappa}\right)(\Delta V^E) \quad (7.3)$$

ここで、 ΔS_P^E は(7.1)式の ΔS^E であり、 α および κ はそれぞれ溶液の膨脹係数および等温圧縮率である。この系の溶液の等温圧縮率のデータは未だ測定されてい

ないので、3.4.3 (P. 57) と同様の方法で算出した。

得られた *o*-テルフェニル-ベンゼン系の定容過程における過剰混合エントロピー ΔS_V^E を Fig. 7.4 に示した。

Fig. 7.2 でみられた ΔS^E の大きな温度依存性は定容過程ではみられず、この系の定圧下での混合による体積収縮に伴うエントロピーの減少のため、定圧過程では大きな温度依存性を示したものと結論できる。

7.1.3 過剰エントロピーに関する考察

定容過程での混合による過剰エントロピー ΔS_V^E には、溶液を構成する分子の大きさの違いが配置のエントロピーに与える影響に基づく寄与が含まれており、このエントロピー項 ΔS_V^E (I) とその他の相互作用に基づくエントロピー項 ΔS_V^E (II) に分けて考えることができる。

$$\Delta S_V^E = \Delta S_V^E \text{ (I)} + \Delta S_V^E \text{ (II)} \quad (7.4)$$

溶液を構成する分子の大きさの違いに基づくエントロピーは、Flory-Huggins²⁾ 近似を用いて (7.5) 式により

$$\Delta S_V^E \text{ (I)} = -R (x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2) + R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (7.5)$$

算出し、Table 7.2 に ΔS_V^E (II) の値とともに示し、Fig. 7.4 に ΔS_V^E とともに示した。ここで添字 1, 2 はそれぞれ溶媒と溶質を示し、 x および ϕ はモル分率および容積分率を示す。288.15 ~ 308.15 K の範囲で計算した ΔS_V^E (I) の値は Table 7.2 に与えた有効数字の範囲で温度によらず、一定値を与えた。この値を用いて得られた ΔS_V^E (II) の値も、すべての温度について正であった。また、温度依存性は Fig. 7.5 に示した様に温度の上昇とともに僅かに小さくなっていることが明らかになった。

上記の計算において、分子の大きさの相違に基づくエントロピー効果 ΔS_V^E (I) は Flory-Huggins の取扱いに従い、(7.5) 式を用いて評価したが、*o*-テルフェニル分子は線形オリゴマー分子というよりも球形に近い分子とみなし得るため、上記

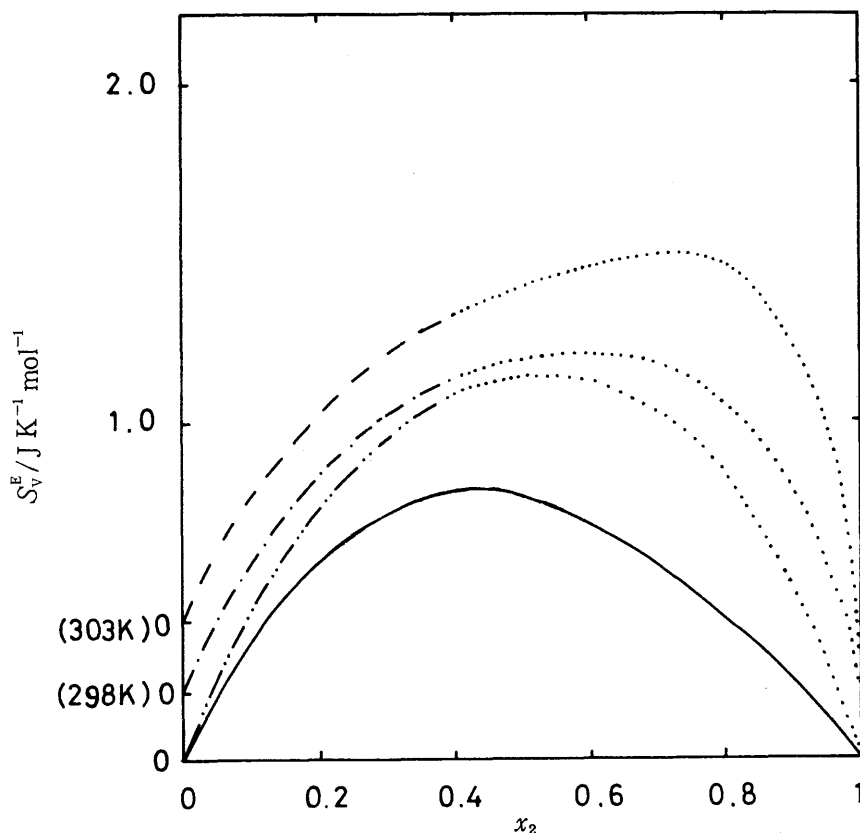


Fig. 7.4 Excess entropy of benzene + *o*-terphenyl system at constant volume: —·—, 288.15K; ———, 298.15K; ----, 303.15K; ———, calcd. from eq. (7.5). Dotted line show the extrapolated values.

の $\Delta S_v^E(\text{I})$ の値は考え得る最大値であり、実際はかなり零に近い値を有しているものと考えられる。したがって、 $\Delta S_v^E(\text{II})$ の値が正であることは本実験により明瞭に示されたと云い得る。この $\Delta S_v^E(\text{II})$ の物理的意味については、既に述べたように分子の回転および振動の自由度に関する寄与が考えられるが、第3章に記した希釈熱の測定より明らかになったように、本系では分子間力の差が小さく、分子間に働く力がほとんど London の分散力であることから、たとえベンゼンの四

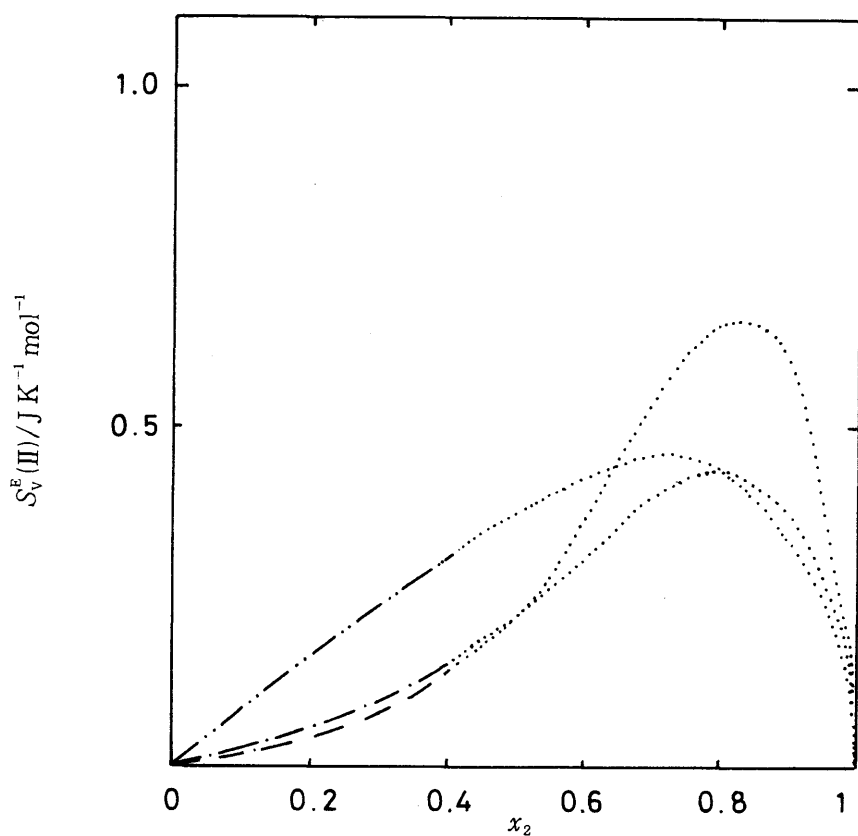


Fig. 7.5 Excess entropy $S_v^E(\text{III})$ calculated through equation(7.4):
 — · —, 288.15K; — · · —, 298.15K; · · · · ·, 303.15K. Dotted
 lines show the extrapolated values.

極子間相互作用が働いているとしても、分子内原子振動が、隣接する分子がベンゼンであるか *o*-テルフェニルであるかによって大きく変化するとは考えられない。したがって、一定温度において、2成分を混合した際に変化するのは分子の回転の自由度であろうと考えられる。

また *o*-テルフェニル分子の構造^{87,88,59)} はオルト位の2つのフェニル基がそれぞれ

ねじれ，中央のベンゼン核に対して約 63° および 44° ずつ傾斜したような立体構造を有している⁸⁷⁾ため，*o*-テルフェニル分子が寄り集った純粋液体では，粘度が大きく，過冷却し易いことから予想されるように，分子の凹凸が隣接分子どうしでかみ合い，分子の回転運動がかなり束縛されているものと考えられる。この様な状態の分子が小さいベンゼン分子によって取り囲まれた状態に変化すると，つまり溶液になると，束縛されていた分子回転がかなり自由に行い得るようになるため，*o*-テルフェニルとベンゼンの混合によって回転の自由度の増加に伴うエントロピーの増加が生じるものと考えられる。これが *o*-テルフェニル-ベンゼン系の過剰エントロピー $\Delta S_V^E(\text{II})$ が正の値を示す主な理由であろう。

この様な分子回転の自由化に伴うエントロピーの増加が，混合によって生じる収縮に伴うエントロピー減少によって一部相殺され，小さな正の値になったものが上記の実測値の結果と考えられる。

以上の様な考察は Fig. 7.3 に示した様な温度の上昇に伴って，収縮が増大し，過剰エントロピーの値も減少して零に近づく事実を満足に説明することができる。

エンタルピーに関しても第3章で記したように，混合による内部エネルギー変化はかなりの大きさの値であり，高温ほど僅かに不安定化しているが，混合による収縮が温度が高いほど大きいため，混合によるエンタルピー変化は非常に小さく，かつ温度の増加に伴って減少している。このようにそれぞれ相殺し合って小さくなった過剰エントロピーの正の値と混合エンタルピーの正の値とが

$\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E$ の関係によりさらに相殺され，混合による過剰 Gibbs エネルギーを零に近づけることが，見かけ上 *o*-テルフェニル-ベンゼン系の熱力学的関数が理想溶液に極めて近いような値をもちながら詳細に検討すると複雑な挙動を示すことの理由であろう。かつて Ubbelohde⁸⁴⁾らは *o*-テルフェニルが大きな粘度を有することを説明するため，*o*-テルフェニル分子間の interlocking を考えたが，今回著者による広範にわたる詳細な熱力学的研究からも以上の様に分子の構造と物性との関連が明確にされたことは，輸送現象に属する粘度に関する挙動をも含めて

本系の物性が分子構造の立場から統一的に理解できることを示すものである。

Table 7.2 Configurational and interaction contributions, $\Delta S_v^E(\text{I})$ and $\Delta S_v^E(\text{II})$, to the excess entropy of benzene(1) + *o*-terphenyl(2) system

| x_2 | $\Delta S_v^E(\text{I}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S_v^E(\text{II}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | | |
|-------|--|---|----------|----------|
| | | 288.15 K | 298.15 K | 303.15 K |
| 0.05 | 0.19 | 0.04 | 0.01 | 0.01 |
| 0.1 | 0.35 | 0.08 | 0.03 | 0.02 |
| 0.15 | 0.48 | 0.12 | 0.04 | 0.03 |
| 0.2 | 0.58 | 0.16 | 0.06 | 0.05 |
| 0.25 | 0.66 | 0.20 | 0.08 | 0.06 |
| 0.3 | 0.72 | 0.23 | 0.09 | 0.07 |
| 0.35 | 0.75 | 0.27 | 0.13 | 0.08 |
| 0.4 | 0.77 | 0.25 | 0.15 | 0.10 |

7.2 Flory-Huggins 相互作用パラメーターの比較

Flory-Huggins の取扱^{2,63)}を用い, *o*-, *m*-, *p*-テルフェニルおよびビフェニルのベンゼン溶液について比較する。

第6章の蒸気圧測定より得られた過剰化学ポテンシャルの値より, *o*-テルフェニル-ベンゼン系はビフェニル^{12,72)}, *m*-, *p*-テルフェニル-ベンゼン系とは異なり, 相互作用パラメーター χ の濃度依存性が大きく, 簡単には単に分子の大きさの違う溶液として扱うことができないが, モル分率 $x_2 = 0.1$ 以上では χ はほぼ一定値

となったので、 $x_2=0.1$ から測定濃度までの χ の値を平均したものを Table 7.3 に示し、この領域について考察する。

第3章で得たエンタルピー・パラメーター χ_H と過剰化学ポテンシャルより求めた χ より、エントロピー・パラメーター χ_S は (7・3) 式で求められる。

$$\chi_S = \chi - \chi_H \quad (7 \cdot 3)$$

得られた *o*-テルフェニル-ベンゼン系の χ_S を χ 、 χ_H とともに Table 7.3 に示す。また同様にして得られた *m*-, *p*-テルフェニル、およびビフェニル-ベンゼン系の値をも同表にまとめて示した。

o-テルフェニル-ベンゼン系の Flory-Huggins のエントロピー・パラメーター χ_S の値は正となり、温度の上昇と共に増加していることが明らかになった。この傾向はビフェニル-ベンゼン系と同じであるが、*m*-, *p*-テルフェニル-ベンゼン系の χ_S は負になった。

それでこれらの分子の形状を考えると第2章にも記した様に (Fig. 2.5 参照) ビフェニルは楕円状の円板、*o*-テルフェニルは円板から球に近い形で近似できる。しかし *m*-テルフェニルや *p*-テルフェニルとなると円板が少しずつ重なった棒状分子と考えられ、この分子の形の違いが χ_S の差となったものではないかと考えられる。しかしながら、これ以上の詳しい議論は *m*-および *p*-テルフェニル-ベンゼン系の過剰容積についてのデータがないため現在行うことができない。

Table 7.3 Flory-Huggins interaction parameters of benzene + *o*-,
m-, *p*-terphenyls and biphenyl

| System | <i>T</i> /K | χ | χ_H | χ_s |
|-------------------------------------|-------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| benzene + <i>o</i> -terphenyl | 288.15 | 0.152 | 0.0911 | 0.06 |
| | 293.15 | 0.173 | 0.0799 | 0.09 |
| | 298.15 | 0.188 | 0.0685 | 0.12 |
| | 303.15 | 0.363 | 0.0624 | 0.30 |
| | 308.15 | 0.210 | 0.0568 | 0.15 |
| benzene + <i>m</i> -terphenyl | 298.15 | | 0.32 ^b | |
| | 303.15 | 0.27 ^a | 0.40 ^a | -0.13 |
| | 323.15 | 0.24 ^a | 0.38 ^a | -0.14 |
| benzene + <i>p</i> -terphenyl | 298.15 | | 2.7 ^d | |
| | 338.14 | 0.9 ^c | | -1.8 ^e |
| benzene + biphenyl | 303.15 | 0.20 ^f | 0.179 ^g | 0.018 |
| | 313.15 | 0.19 ^f | 0.150 ^g | 0.044 |
| | 323.15 | 0.38 ^f | 0.121 ^g | 0.26 |
| | 333.15 | 0.61 ^f | 0.112 ^g | 0.50 |

a S.Takagi et al.¹²⁾

b S.Takagi et al.¹³⁾

c S.Takagi et al.⁷²⁾

d S.Takagi and R.Fujishiro¹⁴⁾

e Calculated assuming that the temperature dependence of χ_H is negligible

f Calculated from Baxendale et al.'s data⁸⁶⁾

g Calculated from Adcock-McGlashan's data⁶⁶⁾

7.3 対応状態理論にもとづく Flory の溶液理論の検討

Flory によって提出された対応状態の理論は過剰容積の正負だけでなく、値についても高い精度で表わすことのできる理論であるとして注目され、種々の熱力学的性質の実験値との比較^{26~34)}がおこなわれている。今回著者は *o*-テルフェニルー

ベンゼン系について精度の高い過剰モル容積，混合熱，過剰化学ポテンシャルの測定値を得たので，Flory の理論がこの系の過剰量をどの程度まで表わすことが出来るかを検討するため Flory の対応状態理論に基づく計算を行った。

(a) 分子セグメントを剛体球に近似し，異種分子間の相互作用に Berthelot 則を用いて，相互作用パラメーター X_{12} を求めて実測値と比較した結果を Table 7.4 ～ 7.6 の第 2, 3 欄に示した（詳しい実験値との比較の図は各章の考察参照）。

過剰モル容積 ΔV^E については，実測値と同じく負の値を示し，絶対値は実測値の 2 倍を与えたものの，モル容積の代数平均（理想溶液）からの収縮の割合は 0.3% 程度で実測値を良く表わしたと云い得る。さらに温度変化の傾向も一致した。

また混合熱 ΔH^E は実測値と同じく吸熱を示したが，温度変化の傾向は逆を示し，値も実測値の 2 ～ 5 倍であった。過剰化学ポテンシャル μ_1^E は 288.15, 293.15, 298.15 K については符号も逆で全く一致が見られなかった。

(b) 剛体球近似は (a) と同じで X_{12} を調整パラメーターとして，それぞれの関数の濃度変化を用いて最小二乗法により決定した結果を Table 7.4 ～ 7.6 の第 4, 5 欄に示した。

その結果は過剰モル容積，過剰エンタルピーについては最大値を示す濃度がかえって少しはずれる結果となった。過剰化学ポテンシャルも一致したとは云い難い。

(c) X_{12} のほかに剛体球モデルから導かれたセグメント当りの接触対の数の比 s_1/s_2 をも調整パラメーターとして最小二乗法を行った結果を Table 7.7 ～ 7.9 に示す。

過剰モル容積，過剰エンタルピーについては良く表わすようになったが μ_1^E は満足ではなかった。さらに得られたパラメーターの値が定義に合わないものもあり，パラメーター間に相関性も見出すことができなかった。以上の様にこの理論も α -テルフェニルベンゼン溶液には適用し得ないことが判明した。

この理由は Flory の理論では配置の効果以外のエントロピーについての考慮がされていないためであると考えられ，配置のエントロピー以外のエントロピー効果

についても理論的に取扱わなければならないことを示唆していると思われる。

Table 7.4 Values of X_{12} determined from Berthelot relation and the least squares method of μ_1^E

| T/K | $\frac{X_{12}(\text{Berthelot})}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\mu_1^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{X_{12}(\text{l. s. m.})}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\mu_1^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|--------|---|---|--|---|
| 288.15 | 14.282 | 16.15 | 8.848 | 4.50 |
| 293.15 | 16.413 | 43.96 | 9.546 | 3.16 |
| 298.15 | 18.536 | 33.90 | 2.111 | 2.04 |
| 303.15 | 20.907 | 23.04 | 15.043 | 2.79 |
| 308.15 | 22.478 | 33.48 | 15.412 | 2.92 |

Table 7.5 Values of X_{12} determined from Berthelot relation and the least squares method of ΔH^E

| T/K | $\frac{X_{12}(\text{Berthelot})}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\Delta H^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ | $\frac{X_{12}(\text{l. s. m.})}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\Delta H^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|--------|---|--|--|--|
| 288.15 | 14.282 | 375.3 | -2.920 | 15.97 |
| 293.15 | 16.413 | 389.6 | -0.136 | 32.62 |
| 298.15 | 18.536 | 427.7 | -4.516 | 19.29 |
| 303.15 | 20.907 | 476.0 | -6.086 | 16.54 |
| 308.15 | 22.478 | 519.5 | -7.678 | 14.99 |

Table 7.6 Values of X_{12} determined from Berthelot relation and the least squares method of ΔV^E

| T/K | $\frac{X_{12}(\text{Berthelot})}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\Delta V^E)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{X_{12}(\text{l. s. m.})}{\text{J cm}^{-3}}$ | $\frac{\sigma(\Delta V^E)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|--------|---|--|--|--|
| 288.15 | 14.282 | 0.190 | -37.763 | 0.0484 |
| 298.02 | 18.519 | 0.198 | -36.420 | 0.0391 |
| 302.78 | 20.517 | 0.138 | -44.271 | 0.0719 |

Table 7.7 Values of X_{12} and s_1/s_2 determined from the least squares method of μ_1^E

| T/K | $\frac{X_{12}}{\text{J cm}^{-3}}$ | s_1/s_2 | $\frac{\sigma(\mu_1^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------------------------------|-----------|---|
| 288.15 | 35.303 | 2.949 | 3.11 |
| 293.15 | 26.209 | 2.499 | 4.89 |
| 298.15 | 36.483 | 2.601 | 3.69 |
| 303.15 | 51.545 | 2.774 | 5.15 |
| 308.15 | 50.732 | 2.679 | 3.40 |

Table 7.8 Values of X_{12} and s_1/s_2 determined from the least squares method of ΔH^E

| T/K | $\frac{X_{12}}{\text{J cm}^{-3}}$ | s_1/s_2 | $\frac{\sigma(\Delta H^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------------------------------|-----------|--|
| 288.15 | 10.604 | 1.333 | 3.22 |
| 293.15 | 10.316 | 1.234 | 6.90 |
| 298.15 | 9.808 | 1.446 | 4.61 |
| 303.15 | 8.650 | 1.346 | 4.50 |
| 308.15 | 6.577 | 1.003 | 2.98 |

Table 7.9 Values of X_{12} and s_1/s_2 determined from the least squares method of ΔV^E

| T/K | $\frac{X_{12}}{\text{J cm}^{-3}}$ | s_1/s_2 | $\frac{\sigma(\Delta V^E)}{\text{J mol}^{-1}}$ |
|--------|-----------------------------------|-----------|--|
| 288.15 | -66.109 | 3.802 | 0.0057 |
| 298.02 | -54.321 | 2.943 | 0.0126 |
| 302.78 | -83.909 | 4.315 | 0.0221 |

結

語

2成分溶液系の蒸気圧精密測定装置，混合熱測定装置などを製作あるいは改良し，*o*-テルフェニルのベンゼン溶液について密度，希釈熱，蒸気圧の精密測定を行った。

過剰 Gibbs エネルギー，過剰エンタルピー，過剰エントロピー，過剰容積を系統的且つ総合的に評価し，ベンゼンおよび *o*-テルフェニルが純粋状態で有していた分子間の空隙が混合により減少し，また，純粋状態で配向或いは interlocking により制限されていた分子回転がより自由になることによってエントロピーが増加すること，このエントロピーの増分は，容積の収縮にともなうエントロピーの減少によって相殺され，小さい正の値を示すこと。このような正の小さい値の過剰エントロピーと同じく正の小さい値を有する過剰エンタルピーの効果が相殺しあい，本系が非常に小さい過剰 Gibbs エネルギーを有することがわかった。

さらに，信頼度の高い溶解熱測定装置を製作し，*o*-, *m*-, *p*-テルフェニルのベンゼンへの溶解熱を測定し，テルフェニル分子のベンゼンによる溶媒和エンタルピーを評価した。

文 献

- 1) E. A. Guggenheim, "*Mixture*", Oxford University Press, Oxford, 1952.
- 2) P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
- 3) I. Prigogine, "*The Molecular Theory of Solutions*", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.
- 4) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "*The Solubility of Nonelectrolytes*", Reinhold Publishing Corp., New York, 1950.
- 5) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "*Regular Solutions*", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- 6) J. R. Rowlinson, "*Liquids and Liquid Mixtures*", Butterworths Scientific Publication, London, 1959.
- 7) H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 247(1951).
- 8) Z. W. Salsburg, J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2169 (1953).
- 9) J. A. Barker, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1526 (1952); J. A. Barker, F. Smith, *J. Chem. Phys.*, **22**, 375 (1954).
- 10) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
- 11) T. Holleman, *Z. Elektrochem*, **62**, 1119 (1958).
- 12) S. Takagi, K. Furukawa, R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1313 (1968).
- 13) K. Furukawa, S. Takagi, S. Murakami, R. Fujishiro, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **10**, 81 (1967).
- 14) 高木定夫, 藤代亮一, 近畿大学理工学部研究報告, **10**, 35 (1975).
- 15) T. Kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.*, **11**(1)(1979), in press.
- 16) J. N. Holmes, N. Beeman., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 172 (1934).

- 17) 加藤龍夫, “大気汚染のガスクロマトグラフ技術”, 三共出版, 1975.
- 18) R. J. Good, E. E. Hordy, A. M. Ellenburg, H. B. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 436 (1953).
- 19) C. F. Allem, F. P. Pengert, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1369 (1942).
- 20) 加藤信八郎, 橋本春吉, 工化, **61**, 1265 (1958).
- 21) H. Staub, W. Perron, *Anal. Chem.*, **46**, 128 (1974).
- 22) D. L. Sondack, *Anal. Chem.*, **44**, 888 (1972).
- 23) 日本化学会編, “化学便覧”, 基礎編, 丸善, 1966.
- 24) S. E. Wood, J. P. Brusie, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1891 (1943).
- 25) J. N. Andrews, A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, **A228**, 435 (1955).
- 26) P. J. Flory, A. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1838 (1965).
- 27) P. J. Flory, A. Abe, *ibid.*, **88**, 2887 (1966).
- 28) R. A. Orwoll, P. J. Flory, *ibid.*, **89**, 6814, 6822 (1967).
- 29) P. J. Flory, *Disc. Faraday. Soc.*, **49**, 7 (1970).
- 30) G. C. Benson, S. Murakami, V. T. Lam, J. Singh, *Can. J. Chem.*, **48**, 211 (1970).
- 31) B. E. Eichinger, P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035 (1968).
- 32) G. C. Benson, J. Singh, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1345 (1968).
- 33) R. Battino, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3408 (1966).
- 34) P. J. Flory, R. A. Orwall, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507, 3515 (1964).
- 35) H. Hocker, P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1188 (1968).
- 36) I. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, *J. Chem. Phys.*, **21**, 559 (1953); I. Prigogine, A. Bellemans, C. Naar-Colin, *Disc. Faraday Soc.*, **26**, 751 (1957).

- 37) H. Eyring, J. O. Hirschfelder, *J. Phys. Chem.*, **41**, 249 (1937).
- 38) J. O. Hirshfelder, *J. Chem. Phys.*, **5**, 896 (1937).
- 39) G. A. Holder, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2095 (1962).
- 40) J. Opdycke, J. P. Dawson, R. K. Clark, M. Dutton, J. J. Ewing, H. H. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2385, 2393 (1964).
- 41) J. O. Hirshfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "*Molecular Theory of Gases and Liquids*", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, p.261.
- 42) E. McLaughlin, H. A. Zainal, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 863.
- 43) R. G. Satterfield, Ph. D. Thesis, University of California, Los Angeles, 1964.
- 44) T. Kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.*, **10**(12), (1978), in press.
- 45) R. Irving, I. Wadsö, *Acta Chem. Scan.*, **18**, 195 (1964).
- 46) J. H. Fossum, P. Markunas, J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, **23**, 491 (1951).
- 47) J. O. Hill, G. Öjelund, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.*, **1**, 111 (1969).
- 48) G. Öjelund, I. Wadsö, *Acta Chem. Scan.*, **21**, 1838 (1967).
- 49) G. Öjelund, I. Wadosö, *ibid.*, **22**, 927 (1968).
- 50) R. Rychlý, V. Pekárek, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 391 (1972).
- 51) H. Hoyer, W. Peperle, *Z. Electrochem.*, **62**, 61 (1958).
- 52) S. S. Chang, A. B. Bestul, *J. Chem. Phys.*, **56**, 503 (1972).
- 53) C. J. Dobratz, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 759 (1941).
- 54) F. W. Reiter, H. Kind, R. Nehren, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 470 (1970).
- 55) E. Morawetz, *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 455 (1972).

- 56) G. Gehlhoff, *Z. Phys. Chem.*, **98**, 252 (1921).
- 57) "*Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*",
A.P.I. Res. Proj. 44, Thermodyn. Res. Center,
Dept. of Chem., Texas A and M University, College Station, Texas,
1970.
- 58) L. Pauling, "*The Nature of the Chemical Bond*", 3rd ed., Cornell
University Press, 1960.
- 59) C. J. B. Clews, K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A161**, 493
(1937).
- 60) T. Kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 495 (1978).
- 61) 天谷和夫, 萩原清市, 高木定夫, 第2回熱測定討論会講演要旨集, 1-8 (1966).
- 62) 西野博久, 近畿大学修士論文 (1972).
- 63) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3535 (1964).
- 64) M. A. Kabayama, H. Daoust, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1127 (1958).
- 65) A. Kagemoto, R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 15 (1966).
- 66) D. Adcock, M. L. McGlashan, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A226**, 266
(1954).
- 67) G. Scatchard, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 160 (1937).
- 68) G. Kortüm, G. Dreesen, H. J. Freier, *Z. Naturforsch.*, **8a**, 546
(1953).
- 69) S. Takagi, T. Kimura, *Makromol. Chem.*, **179**, 557 (1978).
- 70) T. A. Orofino, P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067 (1957).
- 71) 木村隆良, 高木定夫, 熱測定, **5**, 95 (1978).
- 72) 古河勝也, 高木定夫, 藤代亮一, 第13回高分子討論会講演要旨集, P.242-6 (1964),
- 73) A. Weissberger(Ed.), "*Physical Method of Organic Chemistry*", part
I (in *Technique of Organic Chemistry*), Interscience Publishers,
Inc., 1949.

- 74) G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel, *J. Phys. Chem.*, **43**, 119 (1939).
- 75) E. R. Brewster, M. L. McGlashan, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **69**, 2046 (1973).
- 76) G. Scatchard, L. B. Ticknor, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3724 (1952).
- 77) J. H. Dymond, E. B. Smith, "*Virial Coefficients of Gasses*", Clarendon Press, Oxford, 1969.
- 78) O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 341 (1948).
- 79) O. Redlich, A. T. Kister, *ibid.*, **40**, 345 (1948).
- 80) J. A. Barker, *Aust. J. Chem.*, **6**, 207 (1953).
- 81) K. N. Marsh, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 887 (1968).
- 82) H. Mandel, F. Silvery, K. Koda, *U. S. At. Energy Comm.*, **NAA-SR-5128**, 25 (1964).
- 83) C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **35**, 219 (1945).
- 84) E. McLaughlin, A. B. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1804 (1958).
- 85) R. J. Greet, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1243 (1967).
- 86) J. H. Baxendale, B. V. Enünstün, J. Stern, *Phil. Trans.*, **A169**, 243 (1951).
- 87) 小川和英, 私信.
- 88) I. L. Karle, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1974 (1944).

謝

辞

本研究に対し終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜わった近畿大学理工学部助教授
高木定夫博士ならびに同学部教授 鈴木 信 博士に厚く御礼申し上げます。

また適切な御助言を賜りました近畿大学理工学部教授竹林松二博士，同西川
泰治博士ならびに本研究を進めるにあたり御援助を戴いた研究室の諸学兄に深く
感謝致します。