

trans-Decalin を含む溶液の混合熱測定*

藤原 一朗¹⁾・小林 正光²⁾

Ichiro FUJIHARA Masamitsu KOBAYASHI

村上 幸夫³⁾

Sachio MURAKAMI

Abstract

Excess enthalpies of trans-decalin+benzene,+toluene,+iso-octane and+heptane were measured at 298.15K, with a flow microcalorimeter having newly constructed piston displacement pumps. The H^E values for the aromatic hydrocarbon systems were large and positive. While, for the saturated hydrocarbon systems, they were small and the sign of H^E for the heptane system was found to be negative.

緒 言

先に村上ら¹⁾は、298.15Kにおける、trans-decalin、及び、cis-decalin+cyclohexane系の混合熱測定を行い、それらの系が無極性溶媒同士から成る溶液であるにもかかわらず、モル余剰エンタルピー、 H^E 、がS字状の濃度依存性を示す事を報告した。この事は、これらの系では、分子間相互作用の他にも分子の大きさや形状が溶液の熱力学的性質を決める上で大きな役割をする事を示唆している。そこで今回は、片方の溶媒として、trans-decalinを選び、もう一方の溶媒に、benzene, toluene, iso-octane及び、heptaneを用いて、これらの系の混合熱測定を行ったので報告する。

実 験

試料：

trans-decalin (和光特級試薬)は、特に不純物として含まれる cis-decalin 等を取り除くため、減圧蒸留を2回行った。benzene, iso-octane (同仁化学 Primasol 試薬), heptane(同仁化学 Luminasol 試薬)は、そのまま用いた。toluene (和光特級試薬)は、常法により精製した。²⁾ これらの試料液体の純度は、島津分析用ガスクロマトグラフ (Model GC-3BT) を用いて調べた。その結果、trans-decalin の純度は、99.8%以上であった。他の試料、benzene, toluene, iso-octane 及び、heptane については、99.9%以上であった。

これらの試料の密度は、振動型密度計 (Model 01D, Sodev Inc., Canada) で測った。結果は、文献値²⁾と共に Table 1 に示す。

*昭和57年5月21日原稿受理

1) 2) 大阪産業大学教養部

3) 大阪市立大学理学部

table 1. Densities of the component liquids at 298.15K

component	$\frac{\rho(\text{obs})}{\text{gcm}^{-3}}$	$\frac{\rho(\text{lit})^b}{\text{gcm}^{-3}}$
trans-decalin	0.86591	0.86592
benzene	0.87364	0.87370
toluene	0.86222	0.86231
iso-octane	0.68773	0.68781
heptane	0.67951	0.67951
for the standard systems		
benzene	0.87366	0.87370
cyclohexane	0.77384	0.77389
tetrachloromethane	1.58423	1.58439
toluene	0.86224	0.86231
chlorobenzene	1.10107	1.1009
(interpolation)		

^b from reference 2).

タイプの LKB の熱量計には、もともとシリコンゴム製のチューブをローラーでしごいて液体を送り出すペリスタティックポンプが装備されていたが、今回の実験では、ピストンで試料を送り出すポンプを用いた。これは、田中ら³⁾ が用いたものと似た構造をしている。異なる点は、我々のポンプでは、ステッピングモーターを用いている点である。ポンプの流量は、容積既知のピペットに試料液体を満たす時に要する時間を測って求めた。その結果、ステッピングモーターを制御するパルス発振器の最も多く用いる使用範囲 (30Hz~300Hz) では、流量の再現性は、 $\pm 0.15\%$ 以内であった。

田中ら³⁾ は、熱補正定数 ε についても検討を加えている。我々も同一の液体を一定流量で混合セルに送り込みながら、キャリブレーションヒーターの電流を 5mA から 25mA まで変化させても、 ε は 0.1% 以内で定数である事を確認した。又、異なる液体を一定流量で流しながら求めた ε は、0.1% の実験誤差内で、試料液体の定容比熱に対して直線的に変化する事を確認した。従って、混合液体の ε は、田中ら³⁾ が用いた近似式でもって、成分液体の純粋な状態での ε から計算した。

H^E の実験値に含まれる誤差の主な原因として次の 3 つが考えられる。(1)ポンプの流量に含まれる誤差 (2)熱補正定数 ε に含まれる誤差 (3)サーモパイルからの電圧信号の読み取り誤差。これら 3 つの原因以外の誤差を含めても、 H^E の最大の誤差は、 $\pm 0.3\%$ 以下である。

次に、この熱量計の信頼性を確かめるため、298.15K で $\{x\text{benzene} + (1-x)\text{cyclohexane}\}$, $\{x\text{trans-decalin} + (1-x)\text{tetrachloromethane}\}$ 及び $\{x\text{chlorobenzene} + (1-x)\text{toluene}\}$ の混合のモル余剰エンタルピー、 H^E を測定した。最初の 2 つの系は、標準吸熱系として、しばしば測定されている系である。又、最後の系は、田中ら⁴⁾ によって標準発熱系として推奨されている。標準系の測定に用いた成分液体の密度を文献値²⁾ と共に Table 1 に示した。これらの系の H^E 測定の結果を Table 2 及び Fig. 1 に示す。得られた結果は、次に示す式に合うよう最小自乗法で処理をした。

$$H^E_{\text{calc}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = x(1-x) \sum_{a_i=1}^k a_i(1-2x)^{i-1} \quad (1)$$

各系に対する係数、 a_i を、標準偏差、 s_r 、と共に Table 3 に示す。ここで、 s_r は次式で求められる。

$$s_r = [\sum (H_{\text{obs}}^E - H_{\text{calc}}^E) / (n-k)]^{1/2} \quad (2)$$

熱量計：

モル余剰エンタルピー、 H^E は、LKB 社製のフロー型微小熱量計 (LKB 10700-1) を用いて測定した。熱量計の測定部は、大きな金属ブロックでできたヒートシンク、混合セル、サーモパイル、及び、キャリブレーションヒーター等から構成されている。この測定部は、もともとは、空気恒温槽中に置かれていたが、今回の測定では、ヒートシンクの温度のゆらぎを小さくするため、水恒温槽中に置いた。この水恒温槽は、温度のゆらぎが $\pm 3\text{mk}$ に制御されている。測定部、特にヒートシンクの温度の安定性を試験するため、混合セルに一定流量 ($0.009\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$) で水を通しながら、サーモパイルからの電圧信号を調べた。数週間にわたって信号を記録したが、 $0.25\mu\text{V}$ 以下で一定値を示し、ヒートシンクの温度のゆらぎは、非常に小さい事が判った。このタ

table 2. Experimental values of H^E for the standard systems at 298.15 K

x	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$	x	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$	x	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$
{ x benzene + (1- x) cyclohexane }					
0.0999	279.74	0.4001	761.48	0.6001	776.93
0.1501	399.35	0.4002	761.02	0.6500	742.26
0.1501	398.66	0.4500	789.72	0.7006	690.42
0.1993	501.10	0.4993	800.00	0.7500	622.07
0.2498	590.30	0.4995	799.54	0.8003	536.71
0.2996	661.89	0.5502	796.47	0.8499	432.15
0.3500	719.63	0.6000	777.76	0.9500	165.64
{ x benzene + (1- x) tetrachloromethane }					
0.0499	22.46	0.3501	105.45	0.6003	112.57
0.0998	42.31	0.3998	111.15	0.6501	107.47
0.1497	59.96	0.4498	114.64	0.7000	100.17
0.1999	74.84	0.4998	116.22	0.7500	90.23
0.2497	87.27	0.5004	116.27	0.8002	77.64
0.2996	97.32	0.5203	116.25	0.8500	62.56
0.3501	105.39	0.5496	115.44	0.9001	44.66
{ x chlorobenzene + (1- x) toluene }					
0.0998	-44.53	0.4001	-115.90	0.7000	-96.91
0.1501	-63.37	0.4500	-118.60	0.7498	-86.06
0.2000	-78.74	0.5001	-118.62	0.7999	-72.71
0.2502	-92.18	0.5501	-116.89	0.8497	-57.51
0.3002	-102.35	0.5994	-112.45	0.9001	-39.80
0.3501	-110.38	0.6500	-105.89	0.9001	-39.80

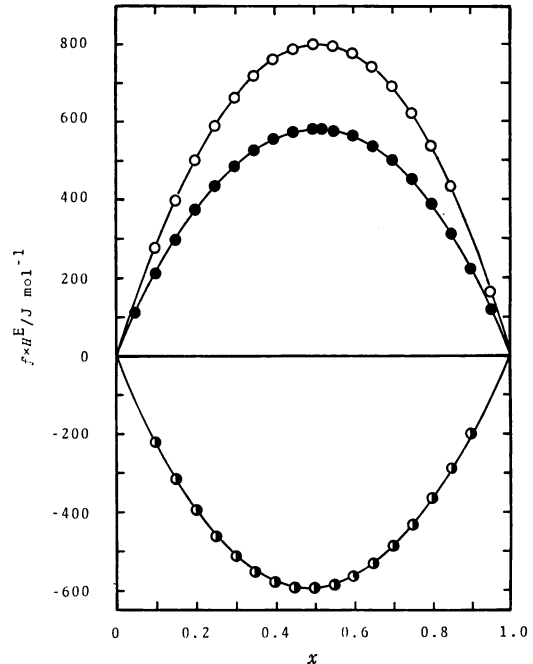


fig.1 Molar excess enthalpies of the standard systems at 298.15 K. Each curve is multiplied by the factor f .

○ : { x benzene + (1- x) cyclohexane }, $f=1$,
 ● : { x benzene + (1- x) tetrachloromethane }, $f=5$,
 ● : { x chlorobenzene + (1- x) toluene }, $f=5$,
 — : calculated from equation(1) with coefficients from table 3.

table 3. The coefficients and standard deviations of the standard systems for equation(1).

system	a_1	a_2	a_3	a_4	$\frac{s_f}{\text{J mol}^{-1}}$
{ x benzene + (1- x) cyclohexane }	3201.45	-158.76	122.20	-62.09	0.63
{ x benzene + (1- x) tetrachloromethane }	464.95	-15.38	32.23		0.11
{ x chlorobenzene + (1- x) toluene }	-475.72	-32.90	6.88		0.18

n 及び k は、各々、実験点数、用いた係数の数を表す。Fig.1 中の実線は、Table 3 に示した係数を用いて式(1)から計算した値を示している。更に、測定値、 H_{obs}^E 、と式(1)を用いて得られる計算値、 H_{calc}^E 、の差、 $d(=H_{\text{obs}}^E - H_{\text{calc}}^E)$ を Fig.2 から Fig.4 に示す。実線は、他の研究者が得た値と、今回の測定から得た値の差を示している。これらの図から判るように、今回の測定におけるバラツキは 0.5%以内であり、田中ら^{3,4)}の結果とよく一致している。

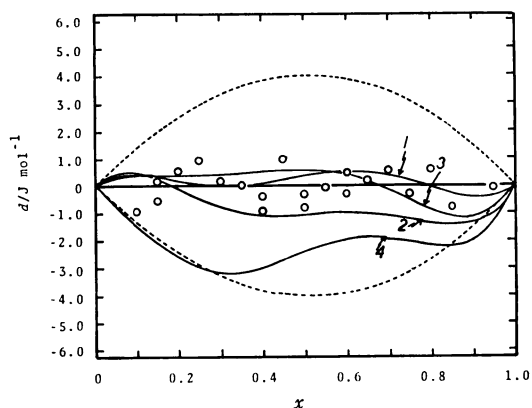


fig.2 Difference plot for excess enthalpies of { x benzene + $(1-x)$ cyclohexane} at 298.15 K.

○ : Experimental results,

1. Tanaka et al. ³⁾, 2. Stokes et al. ⁵⁾,
3. Murakami et al. ⁶⁾, 4. Murray et al. ⁷⁾,
Dashed curves represent $\pm 0.5\%$ deviation.

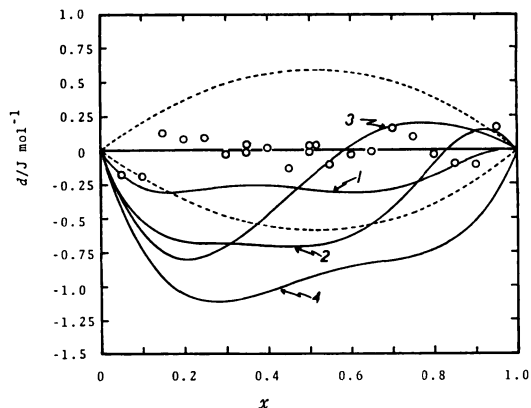


fig.3 Difference plot for excess enthalpies of { x benzene + $(1-x)$ tetrachloromethane} at 298.15 K.

○ : Experimental results,

1. Tanaka et al. ³⁾, 2. Stokes et al. ⁵⁾,
3. Murakami et al. ⁶⁾, 4. Murray et al. ⁷⁾,
Dashed curves represent $\pm 0.5\%$ deviation.

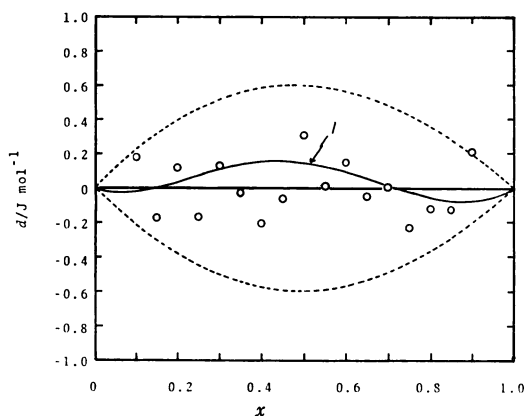


fig.4 Difference plot for excess enthalpies of { x chlorobenzene + $(1-x)$ toluene} at 298.15 K.

○ : Experimental results,

1. Tanaka et al. ⁴⁾,
Dashed curves represent $\pm 0.5\%$ deviation.

結果と考察

298.15Kにおける trans-decalin 系の実験結果を Table 4 及び, Fig.5. 6 に示す。各系の結果は, 式(1)に示す多項式に合うように, 最小自乗法で処理をした。係数, a_i , 標準偏差, s_f , 及び, 最大偏差, d_{max} , を Table 5 に示す。Fig.5 及び Fig.6 の実線は, Table 5 に示した係数の値を用いて式(1)から求めた計算値を示している。これらの計算値からの実測値のずれは, 全て 0.5% 以内であった。

Fig.5 から判るように, trans-decalin と芳香族炭化水素から成る系では, H^E は, 正の大きな値をとる。最大値は, benzene 系で約770 J mol⁻¹ ($x=0.45$) toluene 系で約490 J mol⁻¹ ($x=0.50$) である。trans-decalin は, 二環の飽和炭化水素

である。Fig.1 に示した { x benzene + $(1-x)$ cyclohexane} の H^E は, Fig.5 に示す { x trans-decalin + $(1-x)$ cyclohexane} の H^E の挙動とよく似ている。この事は, trans-decalin 分子の benzene 溶液中での挙動が cyclohexane 分子の benzene 溶液中での挙動とよく似ている事を示唆している。一般に, 芳香族炭化水素系では, その分子間相互作用は, 分散力以外にも静電的なものからの寄与を含むと考えられる。更には, このような相互作用の結果, 純粋な状態では, benzene は, stacking structure と呼ばれる安定な構造を作っていると思われる。溶液に trans-decalin や cyclohexane 分子が加えられると, このような安定な構造が壊されるため, これらの系では, H^E は, 正の大きな値をとるものと考えられる。

table 4. Experimental values of H^E for the trans-decalin systems at 298.15 K.

x	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$	x	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$	x	$\frac{H^E}{\text{J mol}^{-1}}$
{ x trans-decalin + (1- x) benzene }					
0.0500	190.89	0.3503	741.79	0.6510	646.62
0.0999	346.86	0.4030	763.31	0.7000	587.31
0.1498	471.84	0.4504	766.46	0.7507	513.56
0.1999	571.36	0.5003	757.33	0.8004	429.55
0.2499	648.25	0.5502	733.49	0.8509	336.14
0.2999	702.78	0.6001	697.27	0.9003	232.82
0.3500	743.77	0.6002	696.72		
{ x trans-decalin + (1- x) toluene }					
0.0989	196.36	0.4002	476.17	0.7013	396.55
0.1495	273.56	0.4511	485.18	0.7518	351.24
0.1988	336.12	0.4964	486.83	0.8065	291.64
0.2508	389.48	0.5505	477.14	0.8531	235.64
0.2991	428.01	0.5967	459.86	0.9006	166.16
0.3496	456.95	0.6483	433.70		
{ x trans-decalin + (1- x) iso-octane }					
0.0493	15.03	0.3499	68.19	0.6495	65.37
0.1001	28.39	0.3997	71.86	0.7000	59.96
0.1495	39.55	0.4499	73.58	0.7501	53.19
0.2001	49.51	0.4998	73.88	0.8003	44.92
0.2502	57.38	0.5499	72.46	0.8512	35.13
0.2995	63.79	0.6009	69.44	0.9004	24.60
{ x trans-decalin + (1- x) heptane }					
0.0479	-3.87	0.3997	-22.00	0.6493	-20.46
0.0987	-7.75	0.4000	-22.14	0.7019	-18.57
0.1490	-11.08	0.4490	-22.40	0.7518	-16.05
0.1994	-14.08	0.4496	-22.54	0.7997	-13.66
0.2495	-16.65	0.5005	-22.97	0.8006	-13.66
0.3015	-19.01	0.5503	-22.57	0.8518	-9.87
0.3484	-20.59	0.5996	-21.87	0.9010	-6.51
0.3488	-20.78				

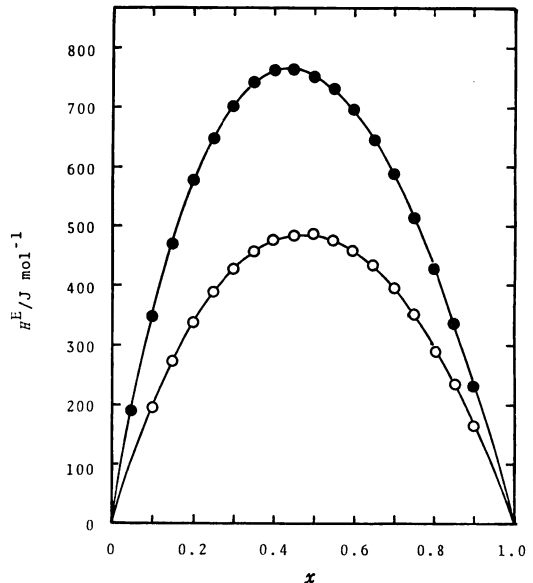


fig.5 Molar excess enthalpies of { x trans-decalin + (1- x) aromatic hydrocarbons } at 298.15 K.

● : { x trans-decalin + (1- x) benzene },
○ : { x trans-decalin + (1- x) toluene },
— : calculated from equation(1) with coefficients from table 5.

table 5. The coefficients, standard deviations and maximum deviations of the trans-decalin systems for equation(1).

system	a_1	a_2	a_3	a_4	$\frac{s_f}{\text{J mol}^{-1}}$	d_{max}
{ x trans-decalin + (1- x) benzene }	3028.05	669.47	298.66	181.02	0.84	1.97
{ x trans-decalin + (1- x) toluene }	1943.23	176.31	138.47	53.21	0.64	1.41
{ x trans-decalin + (1- x) iso-octane }	294.65	21.58	0.08	5.64	0.15	0.34
{ x trans-decalin + (1- x) heptane }	-91.85	-0.12	16.17	-10.63	0.17	0.31

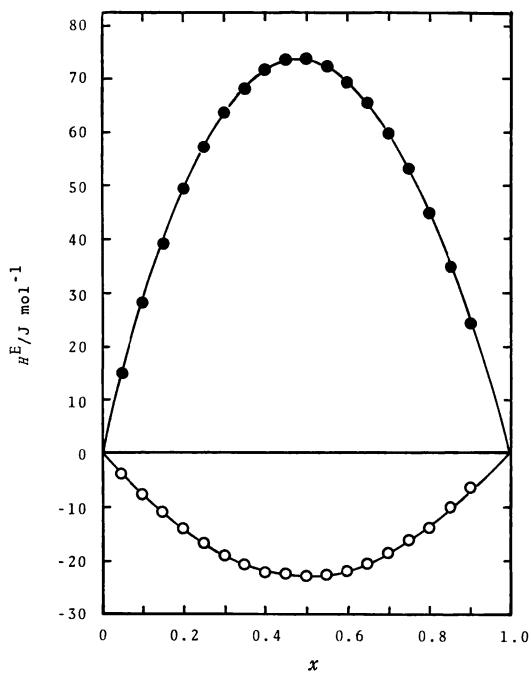


fig.6 Molar excess enthalpies of $\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ saturated hydrocarbons}\}$.

● : $\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ iso-octane}\}$,
 ○ : $\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ heptane}\}$,
 — : calculated from equation(1) with coefficients from table 5.

$\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ benzene}\}$ と $\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ toluene}\}$ を比較すると, toluene 系の H^E は, benzene 系より, 最大値では, 約 300 J mol^{-1} も小さい。この事は, toluene 分子には, methyl 基が存在し, 純粋状態においても, benzene よりは, stacking structure のような安定な構造を元来作りにくいいため, trans-decalin を加える事によって引き起こされる安定構造の乱れの度合いは, benzene 溶液よりも小さいためであると考えられる。

$\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ iso-octane}\}$ と $\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ heptane}\}$ では, 両系とも飽和炭化水素同士の系であるので, 分子間相互作用は, 共に分散力からの寄与が主要である。従ってこれらの系の H^E の値は, trans-decalin + 芳香族炭化水素系よりも小さい。 $\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ iso-octane}\}$ では, H^E は, 正で最大値は, 74 J mol^{-1} ($x=0.50$) である。一方, $\{x \text{ trans-decalin} + (1-x) \text{ heptane}\}$ では, H^E は, 負で最小値は -23 J mol^{-1} ($x=0.50$) をとる。iso-octane と heptane では, 分子の大きさにそれ程の差はない。この事は, 分子間相互作用や分子の大きさの他に, 分子の形による効果も考慮に入れる必要がある事を示している。それ故に, これらの溶液の熱力学的性質を更に詳しく

説明するためには, モル余剰体積, V^E , のような他の熱力学量の測定をする必要がある。

References

- 1) Benson, G.C. ; Murakami, S. ; Lam, V.T. ; Singh, J.
Can. J. Chem., 48, 211 (1970).
- 2) Riddick, J.A. ; Bunger, W.B.
Techniques of Chemistry, vol. 2, Organic Solvents, 3rd edn., Wiley-Inter-Science, New York (1970).
- 3) Tanaka, R. ; D'arcy, P.J. ; Benson, G.C.
Thermochim. Acta, 11, 163 (1975).
- 4) Tanaka, R. ; Benson, G.C.
J. Chem. Eng. Data, 21, 320 (1976).
- 5) Stokes, R.H. ; Marsh, K.N. ; Tomlins, R.P.
J. Chem. Thermodyn., 1, 211 (1969).
- 6) Murakami, S. ; Benson, G.C.
J. Chem. Thermodyn., 1, 559 (1968).
- 7) Murray, R.S. ; Martin, J.
J. Chem. Thermodyn., 10, 711 (1978).