

気液平衡も進化する

東京理科大学工学部 教授

大江 修造

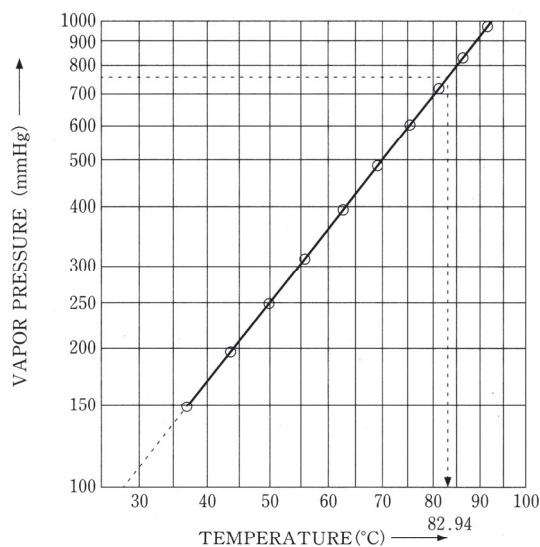
1. 相平衡データ

蒸気圧および気液平衡データの収集を40年以上に亘り進めてきました。電子計算機の出現以前から相平衡データなど物性データの収集は行われていました。電子計算機が普及するにつれて蒸留計算も電子計算機で実行されるようになり、気液平衡の計算も電子計算機のプログラムで行われるようになったのは昭和40年代でした。当時、企業にいた小生はプロッターの出現に興奮を覚えたものでした。

オイルタンカーの船殻がプロッターのペン先から描かれていくのを見て大変驚きました。当時カルコンプ社のプロッターは1億円でした。これで気液平衡曲線を是非とも描きたいと思ったものでした。早速、当時、出現したばかりのウィルソン式によるプログラムを作成して手元の気液平衡データで $x - y$ 曲線を描きました。

サンプルデータを持って恩師である平田光穂先生にお見せしましたところ、データ集として出版してはと言うお話で、都立大の卒業生の山田さんがおられた講談社から出版することになりました。出版に際し、小生から、外国での出版を打診しましたところ、フランクフルトで開催される書籍のメッセにサンプルデータを出典していただきました。エルゼビア社が早速出版を引き受けてくれる事になりました。ウィルソン式によるデータ800件と、レドリッヒ・クオン式による200件のデータ、合計1000件の

AUTHOR(S) : EDWIN F. MEYER, ROGER D. HOTZ
 LITERATURE : J. CHEM. ENG. DATA, VOL.18, NO.4, P.359 (1973)



ANTOINE CONSTANTS

A=6.87193
 B=1221.615
 C=223.138

RANGE

TEMPERATURE (°C) : 36.87~ 91.38
 PRESSURE (mmHg) : 149.15~972.33

$$\text{ERROR} = \frac{\sum | \text{PRESSURE(OBSERVED)} - \text{PRESSURE(CALCULATED)} |}{\text{DATA POINTS}}$$

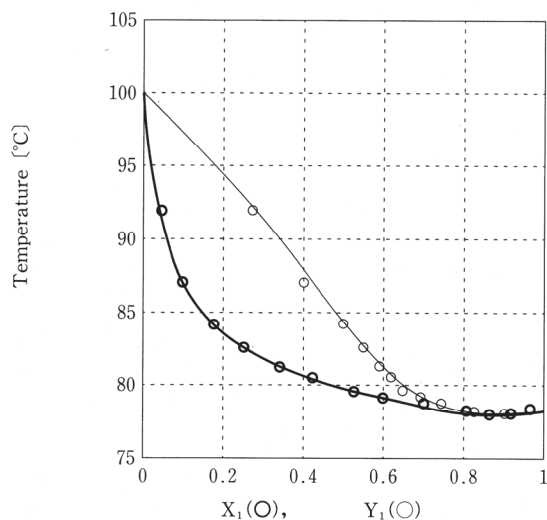
$$= 0.023$$

図1 大江修造著「電子計算機による蒸気圧データ」データブック出版社 (1976)

データ集で出版することになりました。レドリッヒ・クオン式は長浜さんが担当しました。

昭和50年に日本語版は講談社から、英語版はエルゼビア社から出版されました。出版後まもなくMITのRead教授が好意的な書評をAIChE誌の最後頁に約半ページに亘り書いておられました。これに、力を得て蒸気圧データについても、当時利用されていたアントワン式に注目してプロッターでデータ进行处理し、出版いたしました。これらのデータ集は各方面で利用していただき、ペリーのハンドブックやReid and Sherwoodの物性推算法の著書でデータ集として紹介していただきました。Reid and

433

Ethanol (1)—Water (2)
C₂H₆O H₂O

Vapor-Liquid Equilibrium Diagram (Isobaric) at 760 mmHg

Smoothed Data

X ₁	Y ₁	T [°C]
0	0	99.9
0.05	0.317	90.8
0.10	0.430	86.9
0.15	0.490	84.8
0.20	0.529	83.5
0.25	0.558	82.5
0.30	0.582	81.8
0.35	0.604	81.2
0.40	0.625	80.6
0.45	0.645	80.2
0.50	0.665	79.8
0.55	0.687	79.4
0.60	0.709	79.1
0.65	0.734	78.8
0.70	0.760	78.5
0.75	0.789	78.3
0.80	0.821	78.2
0.85	0.857	78.1
0.90	0.898	78.0
0.95	0.945	78.1
1	1	78.3

DATA SOURCE

Author(s) ; F. van Zandijcke, L. Verhoeye

Literature ; J. appl. Chem. Biotec., Vol.24, P.709(1974)

Antoine
Constants

A ₁ = 8.24739
B ₁ = 1670.41
C ₁ = 232.959
A ₂ = 7.95864
B ₂ = 1663.13
C ₂ = 227.528

Wilson
Parameters

Δ ₁₂ = 0.22433
Δ ₂₁ = 0.80814

Error
(average)

Y ₁ = 0.0122
T = 0.16 [°C]

図2 大江修造著「気液平衡データ集」講談社 (1989)

Shuzo Ohe, "Vapor-liquid Equilibrium Data", Elsevier(1989)

Sherwoodの書はPrausnitzおよびO'Connellに引き継がれ改訂されていますが、紹介は続けて頂いております。McGraw-Hillから発行されていたChemical Engineering誌の1981年7月13日号には、データ集としてLandolt-Bornsteinとともに紹介していただき光栄であると同時に責任も感じた次第でした。小生の最初の気液平衡データ集は昭和50年に出版されたのですが、Gmehlingらも、当時出版を予定していたのことも後で知りました。彼らは昭和52年に最初の巻を出版しています。2年ほど我々より遅れた理由は、x-y線図の掲載を予定していなかったそうです。つまり、ラインプリンタのみで出版を予定していたとのことですが、私たちのデータ集にx-y線図が掲載されていたのを見て計画を変更したとのことでした。

しかし、その後のGmehlingらのデータ収集活動は世界をリードするものとなっていることは衆知の通りです。今日、デヘマのデータバンクはあらゆるプロセスシミュレータに取り入れられています。小生も、何とか独自性を発揮できないものかと思案

中ではあります。講談社、Elsevierより、小生の方は高圧編、塩効果編を出版していますが、Gmehlingらは電解質系は出版していませんので、塩効果編を充実していきたく考えているところです。

2. 蒸気圧の推算

蒸気圧のデータが無い場合の蒸気圧の推算法がありません。蒸気圧の推算式の多くは対応状態原理を使う方法です。ところが対応状態原理を使うには臨界温度や臨界圧力の値が必要になります。蒸気圧データのないような物質の臨界定数はまずないと言えます。そこで、沸点のデータさえあれば蒸気圧を推算する方法を考えました。と言いますか、常日頃、蒸気圧の推算を依頼されました時に、自家用に使っていた方法をオープンにしました。

良く知られていますように、蒸気圧（P）の絶対温度（T）に対する基本式はクラペイロン・クラウジウス式

$$\log_{10} P = A - B / T \quad (1)$$

です。この式は2つの係数AおよびBを有しています。したがって、2点のデータがあれば、この係数を決めることができます。しかし、沸点のデータ1点しかないとなりますと、別の情報を見つけなければなりません。

そこで、クラペイロン・クラウジウス式（1）の成り立ちに戻りますと、係数Bは $\Delta H_v / R$ と言うことでした。ここに、 ΔH_v は蒸発潜熱、Rは気体定数です。モル蒸発潜熱 ΔH_v は、沸点付近では約8000 cal/molです。これは、トラウトンの法則から言えることでもあります。さて、そうなりますと、係数Bは蒸気圧データがなくとも求められる可能性があると言うこととなります。ですが、係数Bを全く理論的に求めるには未だ無理があります。ひとつにはモル蒸発潜熱 ΔH_v は物質の種類により異なるからです。

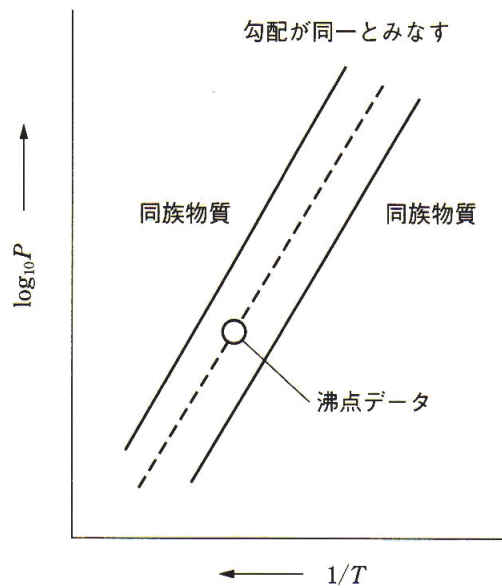


図3 蒸気圧を同族物質のデータから推算する

しかし、同族物質では、モル蒸発潜熱 ΔH_v はほぼ同一ですので、同族物質の係数 B はほぼ同一、すなわち、勾配はほぼ同じであると言えます。

すなわち、まず、蒸気圧未知の物質と同族で沸点の近い蒸気圧既知の物質を見つけ、その係数 B を蒸気圧未知の物質の係数 B とするわけです。ここまでで、クラペイロン・クラウジウス式 (1) は

$$\log_{10} P = A - B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T(\text{沸点})} \right) \quad (2)$$

となります。

したがって、(2) 式の T に沸点を代入すれば、係数 A が求まります。

そこで、同族物質であれば勾配に規則性があると考えられます。しかも同族物質で沸点が近ければ勾配 B は同一と考えられます。

図3に、この考え方を示しました。

[推算例] アリルイソプロピルエーテルの沸点 79.6°C のみしか知られていないものとして、蒸気圧の知られているアリルプロピルエーテルのデータを用いてアリルイソプロピルエーテルの蒸気圧を推算します。

(1) 蒸気圧既知のアリルプロピルエーテルのクラウジウス・クラペイロン式の定数を求めます。アリルプロピルエーテルの蒸気圧データを示しますと

温度 °C	-7.7	35.7	90.6	99.8	125.6
蒸気圧 mmHg	10	100	760	1000	2000

です。このデータから (1) 式の係数AおよびBを求めますと

$$A=7.90914, \quad B=1828.77$$

となります。このBはアリルプロピルエーテルのものですが、アリルイソプロピルエーテルのBもアリルプロピルエーテルのBと同じであるとします。よって

$$\log_{10} 760 = A - B / T \text{ (沸点)} \quad (3)$$

より

$$A = \log_{10} 760 + B / T \text{ (沸点)} \quad (4)$$

$$= 2.8808 + 1828.77 / (273.15 + 79.6) = 8.06512$$

となります。

それでは、アリルイソプロピルエーテルの-12.8°Cにおける蒸気圧を計算してみましよう。

$$\log_{10} P = A - B / T$$

において、

$$A=8.06512, \quad B=1828.77, \quad T = 273.15 - 12.8 = 260.35$$

ですから

$$\log_{10} P = 8.06512 - 1828.77 / 260.35 = 1.04084$$

したがって、

$$P = 10.99 \text{ mmHg}$$

を得ます。実測値は10.0 mmHg ですから、満足できる結果です。

3. 理想溶液と非理想溶液の関係

気液平衡を $x - y$ 曲線で表わした場合に、理想溶液と非理想溶液の $x - y$ 曲線の間に関係深い関係があります。

図4はメタノール+水系の定圧気液平衡を示したものです。実線が、非理想溶液としての $x - y$ 曲線です。これに対して、点線はメタノール+水系を理想溶液として計算した場合の $x - y$ 曲線です。この2つの $x - y$ 曲線は x_1 が 0.5 に近いところで一致しています。

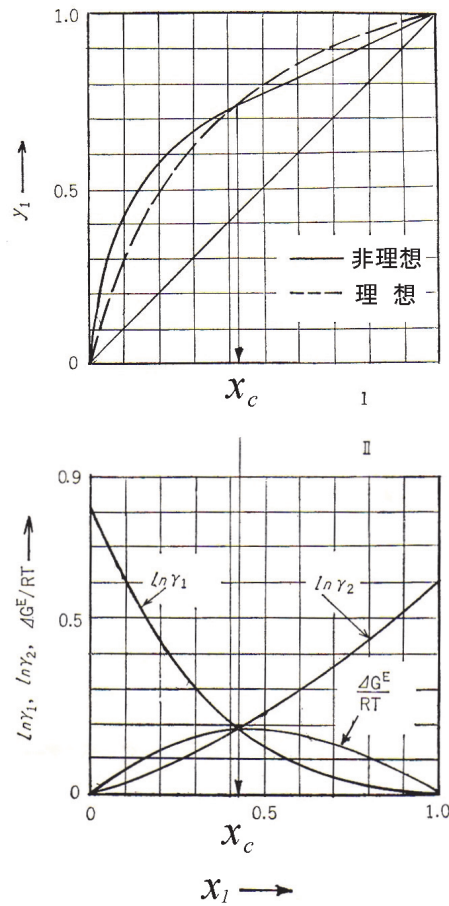


図4 理想溶液と非理想溶液の関係

つまり、 x_1 が 0.5 に近いところでは、メタノール+水系の $x - y$ 曲線は、理想溶液の $x - y$ 曲線となります。これは、活量係数により説明できます。メタノール+水系の活量係数は図4に示してあります。図4でメタノールのモル分率 x_1 が 0.5 に

近いところで、 $\gamma_1 = \gamma_2$ となっています。

そこで、 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$

とおきますと、各成分の分圧は

$$p_1 = P_1 \gamma_1 x_1 = P_1 \gamma x_1 \quad (5)$$

$$p_2 = P_2 \gamma_2 x_2 = P_2 \gamma x_2 \quad (6)$$

ですから、全圧を π としますと

$$y_1 = p_1 / \pi = P_1 \gamma x_1 / (P_1 \gamma x_1 + P_2 \gamma x_2) = P_1 x_1 / (P_1 x_1 + P_2 x_2) \quad (7)$$

となり、活量係数は分母、分子から消え、見かけ上、気液平衡は理想溶液と一致します。「見かけ上」という意味は「決して各活量係数が1になったわけではない」という意味です。すなわち、 $\gamma_1 \neq 1$ 、 $\gamma_2 \neq 1$ なのです。かなり変わった系、すなわち、非理想性の強い系においてもこの関係は広く成立しています。したがって、気液平衡データの全くない混合物でも、液組成が50%前後のとき理想溶液としての $x - y$ 関係を有するということを覚えておかれると便利でしょう。

ところで、液組成が50%前後のとき、非理想溶液の $x - y$ 関係は理想溶液の $x - y$ 関係と一致するのですが、このとき、非理想性は最も大きくなっているのです。

活量係数 (γ_1 , γ_2) と過剰自由エネルギー (ΔG_1^E , ΔG_2^E) との間には

$$\Delta G_1^E = RT \ln \gamma_1 \quad (8)$$

$$\Delta G_2^E = RT \ln \gamma_2 \quad (9)$$

という関係があり、系の過剰自由エネルギー (ΔG^E) は

$$\Delta G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (10)$$

となることが熱力学的に導かれています。ここで

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma \quad (11)$$

としますと

$$\Delta G^E = \Delta G_1^E = \Delta G_2^E = RT \ln \gamma \quad (12)$$

が得られます。一方、

$$d\Delta G^E/dx_1 = RT \ln(\gamma_1 / \gamma_2) \quad (13)$$

と言う関係がありますので、 γ_1 と γ_2 の大小関係により、両活量係数が等しいとき ΔG^E は最大となります。すなわち、最も非理想性は高いのです。

つまり、 $x-y$ 曲線が理想の $x-y$ 曲線であると言っても、熱力学的に言えば非理想性が最も大きいということで、見かけ上 $x-y$ 曲線が理想の $x-y$ 曲線と一致しているに過ぎないということです。

では、何故、液組成が50%前後のときに、両成分の活量係数は等しくなるのでしょうか？

4. 活量係数の意味

この原因を、分子レベルで考えてみましょう。成分1の分子を①、成分2の分子を②とします。成分1の極めて低い濃度では①の周りには②ばかりが存在しています。①は周りの②すべてと関わりを持つこととなります。これが $x_1 \rightarrow 0$ の状態、 $\gamma_1 \rightarrow$ 最大の状態です。このとき、ほとんど②ばかりが存在していますので、 $\gamma_2 \rightarrow 1$ となります。

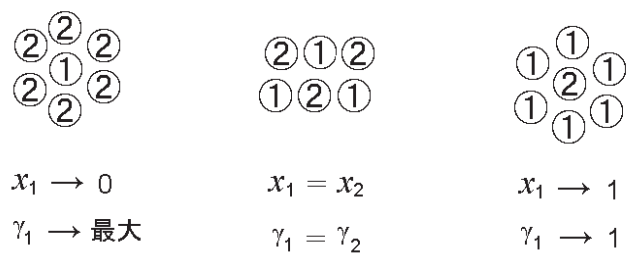


図5 活量係数の意味

逆に、成分2の極めて低い濃度では②の周りには①ばかりが存在しています。②は周りの①すべてと関わりを持つこととなります。これが $x_1 \rightarrow 1$ の状態、 $\gamma_2 \rightarrow$ 最大の状態です。このとき、ほとんど①ばかりが存在していますので、 $\gamma_1 \rightarrow 1$ となります。

ここまでを整理しますと

$x_1 \rightarrow 0$ のとき $\gamma_1 \rightarrow \text{最大}$ 、 $\gamma_2 \rightarrow 1$

$x_1 \rightarrow 1$ のとき $\gamma_2 \rightarrow \text{最大}$ 、 $\gamma_1 \rightarrow 1$

となります。

すなわち、 x_1 が0から1まで変化する間に γ_1 は減少し、 γ_2 は増加します。そして、 x_1 が0.5付近で γ_1 は γ_2 と等しくなります。 x_1 が0.5のとき両成分の分子数は同じです。したがって、このとき、①と②の数は同じです。すなわち、①と②は一対一に対峙しています。

①と②の関わり合いは同じなのです。したがって、 $\gamma_1 = \gamma_2$ となるのです。実際には $\gamma_1 = \gamma_2$ となるときの液組成は、必ずしも $x_1 = 0.5$ ではありません。これは分子の形状、大きさによるものと思われます。しかし、いずれにしても、ほぼ両成分の分子数が等しいときに、 $\gamma_1 = \gamma_2$ となることは、理解できることです。

5. 気液平衡における塩効果

イソプロピルアルコールと水の溶液に塩化カルシウムを溶解させますと、気液平衡が変化して、図6のようになります。イソプロピルアルコール+水系の気液平衡は○印ですが、塩化カルシウムを加えると共沸点が消滅しています。塩化カルシウムを加えるとイソプロピルアルコールの気相組成が増えて、気液平衡曲線が上側に大きくふくらんでいます。これを気液平衡における塩効果と言います。●印は塩化カルシウムを飽和に加えた場合ですが、部分的には2液相を形成します。

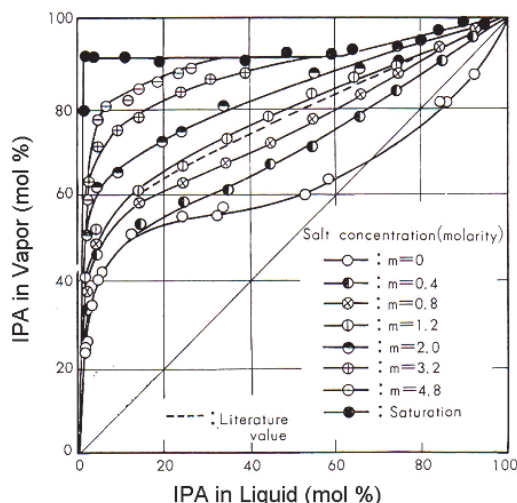


図6 気液平衡における塩効果 イソプロピルアルコール+水+CaCl₂系

(m : 重量モル濃度, 大気圧下における測定結果, 大江ら, 工化誌, 1969)

液相はイソプロピルアルコール (x_1), 水 (x_2), 塩化カルシウム (x_3) の3成分系となりますが

$$x_1' = \frac{x_1}{x_1+x_2}, \quad x_2' = \frac{x_2}{x_1+x_2} \quad (14)$$

として、液相の組成を表示します。つまり塩 (x_3) を除外して表示します。これを salt free basisと言います。

一般に、水やアルコール単独物質に塩を溶解させると沸点上昇が起きます。すなわち、蒸気圧が降下します。アルコールと水の溶液に塩を溶解させた場合も同様に蒸気圧が降下するのですが、成分によりその程度が異なります。水およびアルコールと塩との間の親和力は水の方が大きいので、水の方が蒸気圧降下の程度は大きくなります。したがって、アルコールも蒸気圧は降下するのですが、その程度は水より小さいために、相対的にアルコールの蒸気圧が増したことになり、その気相組成が増えるのです。エタノールと水に塩化カルシウムを加えると同様に共沸点が消滅します。

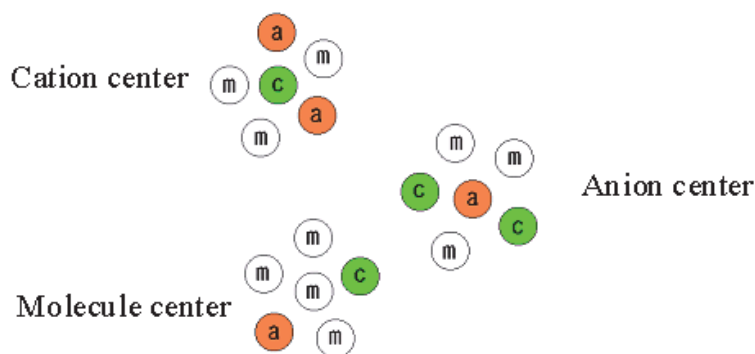


図7 局所組成モデル

塩効果の推算法として、C. C. Chenらは非理想溶液電解質系の局所組成モデルに基づくRenonらのNRTL式を修正しました（1986）。局所組成モデルは図7に示すように溶媒分子、イオンが均一にはではなく局所的に存在すると言う仮定に基づいています。しかし、イオンと溶媒分子はばらばらに存在していて、イオンの周囲に溶媒分子が集中的に引き寄せられているわけではありません。

ChenらはNRTL式（15）式の1行目に電解質項を追加した「電解質NRTL式」を提案しました。しかし、この修正は無理があると言わざるを得ません。すなわち、もともと、非電解質系と、電解質系とでは溶液構造が大きく相違しているわけで、非電解質系の式の拡張は無理であり、

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_m = & \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) \\
 & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{mc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \\
 & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ma,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right)
 \end{aligned} \tag{15}$$

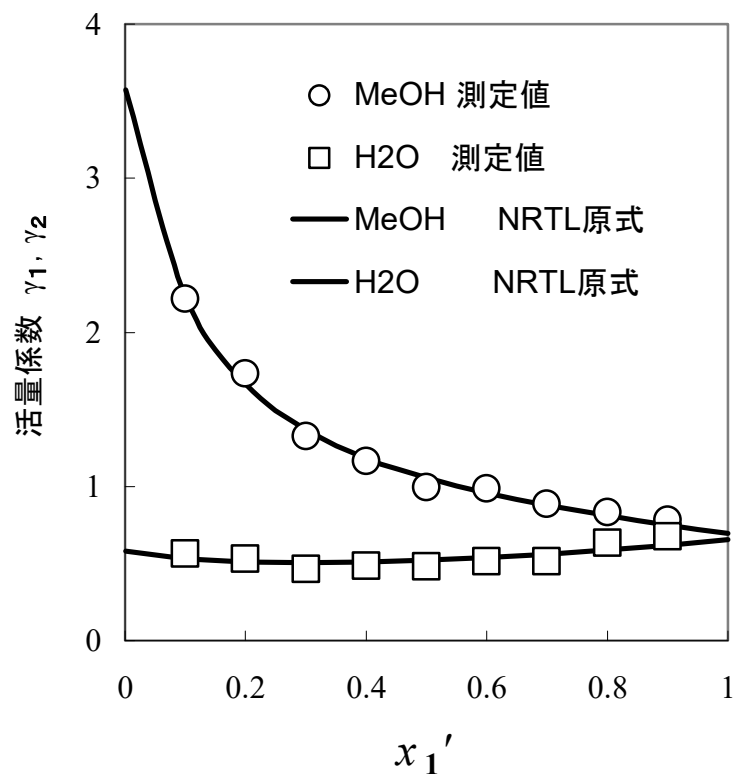


図8 NRTL原式による塩効果の相関

「木に竹を接ぐ」ものだからです。

しかし、電解質NRTL式は塩効果を良く相関できます。ところが、興味深いことに電解質NRTL式によらずとも、十分に塩効果を相関することができるのです。図8をご覧ください。NRTL原式を塩を第3成分として適用してNRTL原式のパラメータをフィッティングしますと図に示す結果を得ることができます。これは何を意味しているのでしょうか？これはNRTL原式自体が塩効果を表現できる能力を有していることを意味し、電解質項の追加は不要であるということになります。

NRTL原式を塩を第3成分として適用したNRTL原式の展開式と電解質NRTL式とが同じであることも分かりました。

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_k}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{K=1}^N G_{Kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{K=1}^N G_{Kj} x_k} \right) \right] \quad (16)$$

私たちは図9に示すように、溶媒和が作られていると考えます。アルコール水溶液に塩化カルシウムを溶解させるとカルシウムイオン Ca^{++} と塩素イオン 2Cl^{-} とに電離します。各イオンは親和力の差に応じてアルコールや水と溶媒和を作ります。溶媒和されたアルコールや水は蒸発できませんので、気液平衡に関与することはできません。したがって、溶媒和していないアルコールと水とが気液平衡に関与するのですが、その組成は、塩が溶解していない時の組成とは違います。アルコール水溶液の場合は水の方が塩との親和力が大きいので、水の組成が減ってアルコールの組成が増えます。

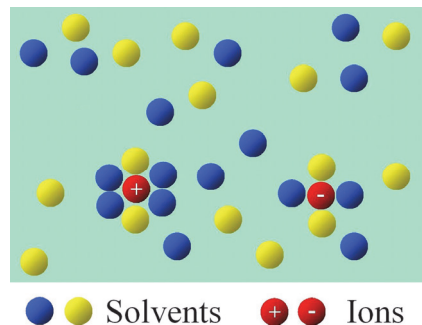


図9 溶媒和モデル

したがって気相のアルコール濃度が高くなるのです。このような考え方を溶媒和モデルと呼び、1975年に筆者により提案されました。最近、他の研究者により「大江モデル」と呼ばれるようになりました。

溶媒和モデルにおける仮定

1. 両溶媒成分は各イオンと溶媒和を作る
2. 塩は完全解離する.

3. 溶媒和は気液平衡に貢献しない.
4. 溶媒和しない成分が気液平衡に貢献する.
5. 溶媒和しない成分は溶媒和の影響を受けない.
6. 活量係数は非理想性を表現するものと蒸気圧降下を表現するものの2種に分かれる:

これらの仮定により以下の基礎式が得られます。

純溶媒+塩系における溶媒和数と活量の関係

$$a_{\text{solvent}} = \frac{x_{\text{solvent}} - S_0 \cdot x_{\text{salt}}}{1 - S_0 \cdot x_{\text{salt}}} \quad (17)$$

よって、純溶媒の溶媒和数

$$S_0 = \frac{1 - x_{\text{salt}}}{x_{\text{salt}}} \cdot \frac{1 - \gamma_{\text{solvent}}}{1 - \gamma_{\text{solvent}} \cdot x_{\text{solvent}}} \quad (18)$$

気液平衡に寄与する液相組成

$$x'_{ia} = \frac{x_i - S_i \cdot x_{\text{salt}}}{1 - x_{\text{salt}} - \sum_{k=1}^n S_k \cdot x_{\text{salt}}} \quad (19)$$

混合溶媒中の溶媒和数と液相組成の関係

$$S_i = S_{i0} \cdot x'_i \quad (20)$$

混合溶媒+塩系の全圧 P

$$P = P_{\text{mix,solvent}} \cdot \gamma_{\text{mix,solvent}} \cdot (1 - x_{\text{salt}}) \quad (21)$$

混合溶媒の蒸気圧降下を示す活量係数 $\gamma_{\text{mix,solvent}}$

$$\gamma_{\text{mix,solvent}} = \sum \gamma_{i,\text{solvent}} \cdot x'_i \quad (22)$$

混合溶媒の蒸気圧 $P_{\text{mix,solvent}}$

$$P_{\text{mix,solvent}} = \sum P_i \cdot \gamma'_i \cdot x_{ia} \quad (23)$$

活量係数 γ_i

$$\gamma_i = \gamma_i' \cdot x_{ia}' \cdot \gamma_{mix,solvent} \cdot (1 - x_{salt}) / x_i \quad (24)$$

塩効果の実測値から、 x_{ia}' を求めて (19) 式により溶媒和数 S_i (したがって S_i^0) を最適化法により探索します。メタノール+水+塩化カルシウム系の大気圧下における実測値 (大江、学位論文) から求めた溶媒和数とイオン濃度との関係を図10に示しました。

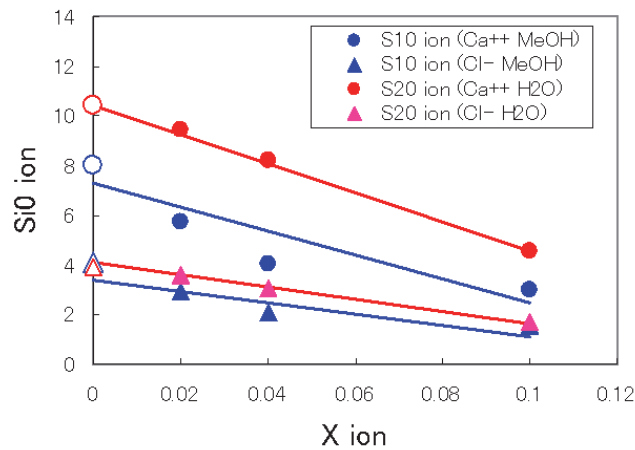


図10 イオン溶媒和数 (メタノール+水+塩化カルシウム系、大気圧下)

図10において、イオン濃度 $x_{ion}=0$ におけるイオン溶媒和数はストークス半径から決定されたものです。私たちのモデルにより決定したイオン溶媒和数の外挿値とほぼ一致しています。これによって、私たちの溶媒和モデルは物理化学的に意味を有しているものと言えます。溶媒和数 S_i とイオン溶媒和数 S_i^0 ion との間には、次の関係

$$S_i^0 \text{ salt (solvent)} = \sum S_i^0 \text{ ion (solvent)} \quad (25)$$

があります。

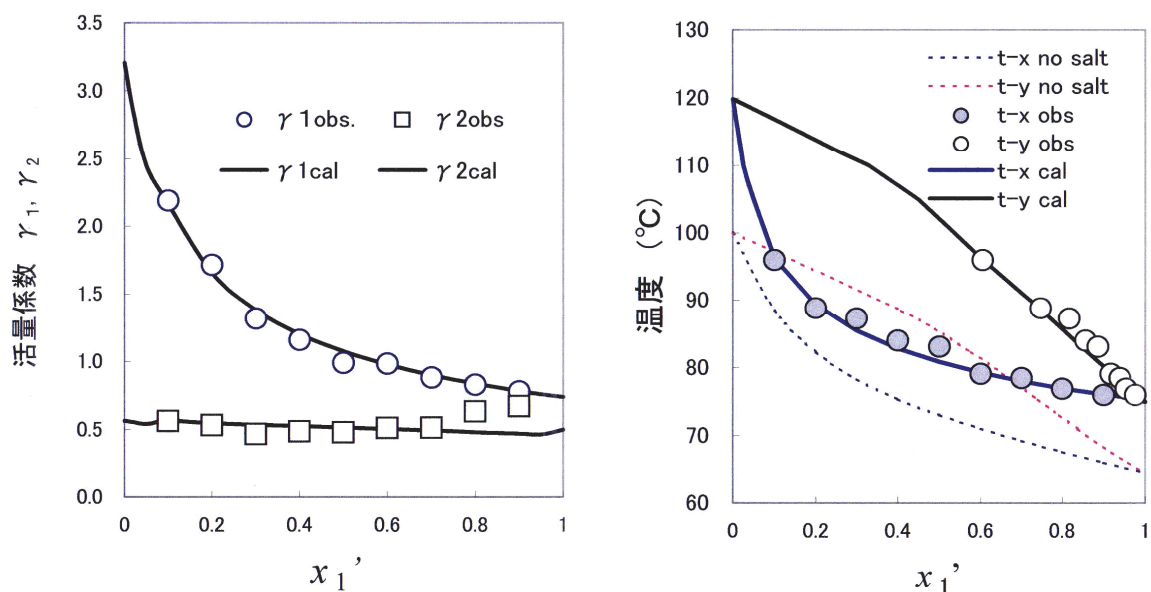


図11 溶媒和法による塩効果の推算 (メタノール+水+CaCl₂系)

($x_3=0.1$, 大気圧下, 大江, 学位論文)

このようにして決定したイオン溶媒和数から求めたメタノール+水+塩化カルシウム系 ($x_3=0.1$, 大気圧下) の塩効果の推算結果を図11に示しました。活量係数、沸点曲線、露点曲線ともに実測値と良く一致しています。

推算結果の要約 : $S_{10}=5.82$ (Ca⁺⁺ 2.87, Cl⁻ 1.47), $S_{20}=7.79$ (Ca⁺⁺ 4.45, Cl⁻ 1.67)

$$\Delta |y_1|_{av.} = 0.006, \quad |t|_{av.} = 0.8^\circ\text{C}$$

6. 不溶解系の気液平衡

全く溶解しないベンゼンと水の混合液は「2液相」を形成します。このような混合液を不溶解系と言います。有機化合物の多くが水と溶解しません。このような有機化合物は水蒸気蒸留を用いて回収することが多いのですが、そのような場合の気液平衡の計算法につきまして、根拠を熱力学的に明らかにしました。以外に根拠が示されていません。ほとんどないと言えます。実は、授業でこの計算を講義する度に、「座りが悪かったのです」。

不溶解系は二液相共沸混合物を形成します。この共沸点の推算は不溶解系の気液平衡の計算そのものですが、推算結果を実測値と比較して見ますと、極めて良く一致する事もわかりました。その結果、データブックの誤りを発見することができました。予想しなかった副産物を得ました。

不溶解系、例えばベンゼン(1) + 水(2)系ではベンゼンおよび水の分圧は p_1 , p_2 は

$$p_1 = P_1 \quad (26)$$

$$p_2 = P_2 \quad (27)$$

により求めます。ここに、 P_1 および P_2 はベンゼンおよび水の純物質としての蒸気圧です。したがって、全圧 π は

$$\pi = P_1 + P_2 \quad (28)$$

です。すなわち、液組成には無関係に各成分の分圧および全圧が決まります。この理論式の根拠を熱力学により検討します。

ベンゼン+水系の 25°C におけるベンゼンおよび水の無限希釈活量係数は458および430です。一方、 25°C におけるベンゼンの水への溶解度はベンゼンのモル分率 0.00042 であり、水のベンゼンへの溶解度は水のモル分率で0.00016となります。すなわち溶解度は極めて小さく、活量係数は極めて大きいのです。にもかかわらず(26)～(28)式には活量係数の項は有りません。

ベンゼンと水はお互いにほとんど溶け合わないので、ベンゼンと水の2液相に分離して存在します(図12)。一般に非理想溶液の活量係数は図4に示す挙動を示します。



図12 不溶解系

2液相を形成しているベンゼン相（A液相）および水相（B液相）について考察します。ベンゼン相（A液相）はほとんどがベンゼンで水はわずかに溶解しています。したがって、ベンゼン相（A液相）におけるベンゼンおよび水の組成を x_{1A} 、 x_{2A} としますと

$$x_{1A} \rightarrow 1, \quad x_{2A} \rightarrow 0$$

です。活量係数は一般に図4に示す挙動を示しますから、無限希釈における活量係数を γ_{2A}^0 としますと

$$\gamma_{1A} \rightarrow 1, \quad (\gamma_{2A} \rightarrow \gamma_{2A}^0)$$

なる関係が得られます。

したがって、ベンゼン相（A液相）においては

$$P_1 \gamma_{1A} x_{1A} + P_2 \gamma_{2A} x_{2A} = P_1 \quad (29)$$

となります。

水相（B液相）についても同様にして水相（B液相）におけるベンゼンおよび水の組成を x_{1B} 、 x_{2B} としますと

$$x_{1B} \rightarrow 0, \quad x_{2B} \rightarrow 1$$

であり、活量係数の一般的な挙動から、無限希釈における活量係数を γ_{1B}^0 としますと

$$\gamma_{2B} \rightarrow 1, \quad (\gamma_{1B} \rightarrow \gamma_{1B}^0)$$

なる関係が得られます。

したがって、水相（B液相）においては

$$P_1 \gamma_{1B} x_{1B} + P_2 \gamma_{2B} x_{2B} = P_2 \quad (30)$$

となります。

よって、2液相を形成する系の全圧 π は (29) および (30) 式から

$$\pi = P_1 \gamma_{1A} x_{1A} + P_2 \gamma_{2A} x_{2A} + P_1 \gamma_{1B} x_{1B} + P_2 \gamma_{2B} x_{2B} = P_1 + P_2 \quad (31)$$

が得られ、(28) 式の根拠を熱力学的に明らかにすることが出来ました。

第1成分および第2成分の気相組成を y_1 および y_2 としますと

$$y_1 = P_1 / (P_1 + P_2), \quad y_2 = P_2 / (P_1 + P_2) \quad (32)$$

となります。

定圧における気液平衡は (31) 式を満足する温度を沸点計算により求めて (32) 式により気相の組成を決定します。ベンゼン (1) + 水 (2) 系における計算結果を $x-y$ 線図として **図13** に示します。

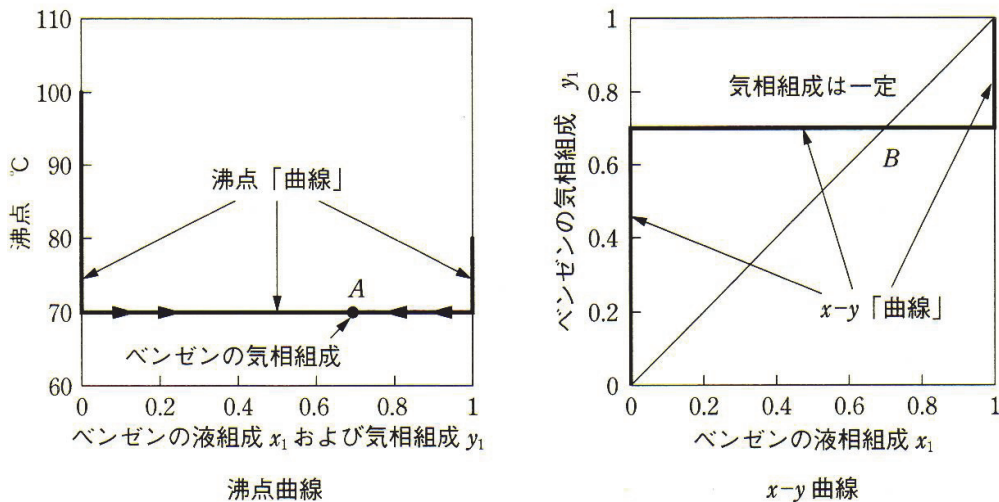


図13 不溶解系の気液平衡の推算例

図13において、気相組成はベンゼンのモル分率0.704となります。実測値もこの値に近いものになっています。平衡温度は69.1℃であり、ベンゼンの沸点より更に10℃ほど低くなります。水蒸気蒸留はこの原理を利用して蒸留温度を下げているわけです。

「沸点曲線」中に示したA点およびx-y曲線中に示したB点は、不溶解系の共沸点となります。x-y曲線が対角線と交わる点を求めれば共沸組成を求めることができます。様々の不溶解系について共沸組成を計算し、HorseleyのAzeotropic Data III (1972)で調べてみますと、図14に示しますように3系ほど著しく結果の異なるものがありました。この3系はHorseleyが単位換算を間違えたものと考えられます。つまり、Horseleyのデータ集は重量%で表示されていますが、この3系は筆者の計算したモル%と一致しているからです。

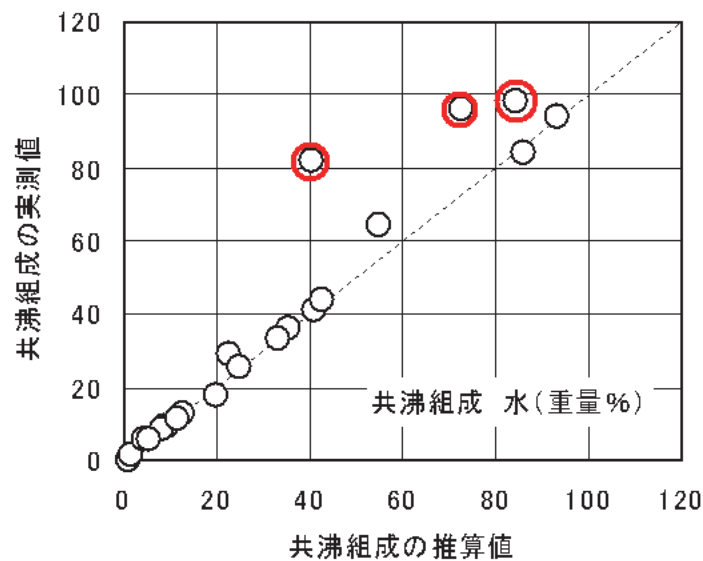


図14 不溶解系の共沸組成の推算結果

3系を除けば、推算した共沸組成の値はHorseleyのデータ集の値と極めて良く一致していましたので、上述の計算法は精度の高い推算法と言えましょう。