

初心者のためのカロリメトリー

XI. 溶液カロリメトリー (1) 溶液の熱力学

村上幸夫*, 藤原一朗**

1. はじめに

自然界では殆どの物質は純粋な状態で存在することはなく、種々の化合物が混じり合った混合状態で存在する。我々は古くから混合状態にある化合物を純粋な状態で取り出そうとして苦心してきた。その結果、混合状態で各々化合物がどのような状態で混ざり合っているか調べる必要があることに気付いた。溶液化学の研究は古く、非電解質溶液の場合、その理論的取扱いはRaoultやVan't Hoffらによってすでに1880年代に溶液に関する法則が見出されている。また、1890年にはvan der Waalsにより彼の気体に関する状態方程式が溶液にも適用されている¹⁾。これらの取扱いで溶液内に存在する各成分分子間に働く分子間相互作用について考慮されているが、現在でも未だ完全に解決されていない。最近の液体理論の発展はめざましく、それらの取扱いの溶液への応用も行われ、溶液状態について種々の知見が得られるようになった。一方、これらの知見を調べる実験的手段も長足の進歩をとげ、得られる測定結果の正確度も著しく向上した。しかし、得られた熱力学量は溶液を構成している成分分子の種々の運動の平均値として、我々は観測できるのであって、それら分子の個々の微視的な挙動については何も知見を与えてくれない。したがって実験面からみれば種々の測定手段(例えば、蒸気圧、混合エンタルピー、過剰体積、熱容量、圧縮率、膨張係数など)を用いて得られる結果を総合的に調べる必要がある。なかでも混合エンタルピーや過剰熱容量は溶液内の分子間相互作用と重要な関係をもつ熱力学量である。

本講座では今回と次回の2回にわたり、主として非電解質二成分溶液の熱力学的取扱いとそれら取扱いの実験的チェックの有力手段である熱測定について述べる。

2. 分配関数

2.1 理想溶液

気体の性質を調べるとき、基準状態として理想状態の気体を定義し、実在気体が理想気体とどれだけ差異または“ずれ”があるかを論じる。理想気体の条件は分子間に相互作用のない状態であり、更に分子の大きさが無い質点と考える。同様に溶液を考える場合も理想溶液を定義し、実在溶液がそれからどれだけずれるかと考える。

理想溶液では理想気体のように分子間力を零とする訳にはいかない。液体の場合、かならず一ケの分子の周りには他の分子が存在しているので凝集力の存在を認めねばならない。また分子は大きさや形をもっている。したがって理想溶液では、①純粋状態で存在する分子間力と混合状態で存在する分子間力が同じである($E_{AA}=E_{BB}=E_{AB}$)。②分子の大きさ・形が全て同じである。③混合状態ではどこを取っても均一に成分分子が存在する(無秩序混合)と考える。このような溶液(理想溶液)を純粋液体から作るとき熱力学関数はどのように変化するであろうか。

今、成分Aが N_A ケ、成分Bが N_B ケからなる溶液に対するカノニカル集団の分配関数 $Z(A+B)$ は統計力学を用いると、次式で表わすことができる。

$$Z(A+B) = Z_t(A+B) \cdot Z_{int}(A+B) \cdot Z_{conf}(A+B) \quad (1)$$

ここで Z_t は成分分子の並進運動の自由度からの寄与、 Z_{int} は成分分子の内部自由度からの寄与、 Z_{conf} は成分分子の配置分配関数である。今、A、B分子がそれぞれ格子点の上に配置されるとき、格子エネルギーを ψ_0 とすると系全体で $N_A\psi_0 + N_B\psi_0$ となる。したがって Z_{conf} は次式となる。

$$Z_{conf}(A+B) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \times \exp \left[-(N_A\psi_0 + N_B\psi_0) / kT \right] \quad (2)$$

式(2)の右辺の最初の項は成分Aの N_A ケと成分Bの N_B ケを格子点($N_A + N_B$)に並べ区別できる配置の数である。

* 大阪市立大学理学部化学科：大阪市住吉区杉本3-3
-138 〒558

** 大阪産業大学教養部：大東市中垣内3-1-1 〒574

溶液のHelmholtzエネルギー A_M は系の分配関数(式(1))と次式の関係がある。

$$\begin{aligned} A_M &= -kT \ln Z(A+B) \\ &= N_A A_A^* + N_B A_B^* - kT \ln \left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right) \\ &= N_A [A_A^* + kT \ln x_A] + N_B [A_B^* + kT \ln x_B] \end{aligned} \quad (3)$$

$$= N_A \mu_A + N_B \mu_B \quad (4)$$

ここで μ_i は成分 i の化学ポテンシャルであり、 A_i^* は成分 i の純粋状態に於けるHelmholtzエネルギーまた化学ポテンシャルである。一方、純粋状態の配置分配関数は式(2)の類推から次式である。

$$Z_{\text{conf}}(A) = \exp(-N_A \Psi_0 / kT) \quad (5)$$

$$Z_{\text{conf}}(B) = \exp(-N_B \Psi_0 / kT) \quad (6)$$

また、各成分のHelmholtzエネルギーは次のようになる。

$$A_A^* = -kT \ln Z(A) \quad (7)$$

$$A_B^* = -kT \ln Z(B) \quad (8)$$

したがって、混合によるHelmholtzエネルギーの変化 ΔA^{id} は次式になる。

$$\begin{aligned} \Delta A^{\text{id}} &= A_M - N_A A_A^* - N_B A_B^* \\ &= N_A kT \ln x_A + N_B kT \ln x_B \end{aligned}$$

また、溶液1モル当りの ΔA^{id} は全モル量($n_A + n_B$)で割って次式になる。

$$\Delta a^{\text{id}} = \frac{\Delta A^{\text{id}}}{n_A + n_B} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (9)$$

他の熱力学関数(Gibbsエネルギー g 、エンタルピー h 、エントロピー s 、体積 v)の変化は熱力学的関係より次式になる。

$$\Delta g^{\text{id}} = \Delta a^{\text{id}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (10)$$

$$\Delta h^{\text{id}} = -T^2 \left(\frac{\partial \Delta g^{\text{id}}}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (11)$$

$$\Delta s^{\text{id}} = (\Delta h^{\text{id}} - \Delta g^{\text{id}}) / T = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (12)$$

$$\Delta v^{\text{id}} = \left(\frac{\partial \Delta g^{\text{id}}}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (13)$$

即ち、理想溶液では混合によりエネルギー変化も体積変化も生じない。しかし、エントロピー変化は式(12)よりカッコ内は $x_i < 1$ であり、負になるので $\Delta s^{\text{id}} > 0$ となる。これより溶液状態は純粋状態より乱雑さは増加し、より安定になることが判る。理想溶液のエントロピーを理想混合エントロピーと呼ぶ。理想溶液の定圧熱容量変化 ΔC_p^{id} は混合エンタルピー Δh^{id} が零であるので、

$$\Delta C_p^{\text{id}} = \left(\frac{\partial \Delta h^{\text{id}}}{\partial T} \right)_P = 0 \text{ となる。}$$

2.2 過剰熱力学関数

自然界に存在する混合物(溶液)の内、前節で述べた理

想溶液とみなされるものは皆無であり、大なり小なり理想溶液からずれている。実在溶液の非理想性を表わすのに過剰熱力学関数を用いると便利である。溶液の熱的性質は溶液を構成する各成分の濃度に依存することは前節の理想溶液の挙動からも判るが、実在溶液では分子間相互作用が均一でなくなり、分析濃度がそのまま溶液の性質を反映しない。したがって、溶液の性質を正しく反映する有効濃度即ち活量を用いなければならない。

成分 i の活量 a_i と分析濃度(非電解質二成分溶液では濃度としてモル分率 x_i を用いる)の間には次式の関係がある。

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (14)$$

ここで γ_i は成分 i の活量係数で、 $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$ になる。式(14)を用いて実在溶液の成分 i の化学ポテンシャルは次式のようにになる。

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (15)$$

したがって、非理想二成分溶液のGibbsエネルギー変化 Δg_M は次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \Delta g_M &= x_A \Delta \mu_A + x_B \Delta \mu_B = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \\ &= RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &\quad + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \end{aligned} \quad (16)$$

式(16)の右辺の第一項は理想溶液の Δg^{id} で、第二項が理想溶液からのずれを表わすことになる。そこで理想溶液からのずれを示す新しい熱力学量として次式の過剰熱力学関数 X^E を定義する。

$$X^E = X_M - \Delta X^{\text{id}} \quad (16)$$

混合によるエンタルピー変化 Δh 、体積変化 Δv 、熱容量変化 ΔC_p などは前節から判るように理想溶液の場合は零であったので、過剰エンタルピー h^E 、過剰体積 v^E 、過剰熱容量 C_p^E などは混合による熱力学量変化と同じである。即ち

$$h^E = \Delta h = h_M - \sum_i x_i h_i^* = -RT^2 \sum_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P x_i \quad (17)$$

$$v^E = \Delta v = v_M - \sum_i x_i v_i^* \quad (18)$$

$$C_p^E = \Delta C_p = C_{p,M} - \sum_i x_i C_{p,i}^* \quad (19)$$

2.3 部分モル熱力学量

前節で過剰熱力学関数を定義したが、この熱力学量は溶液全体としての見掛けの量である。しかし、溶液の熱力学量は濃度に依存するので、わずかに濃度が変わることにより溶液を構成している各成分の性質がどのように依存するか知る必要がある。そのためには部分モル熱力学量を求めるとよい。成分 i の部分モル熱力学量 $X_i(T, P, n_i)$ は次式で定義される。

$$X_i = \left\{ \frac{\partial X(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right\}_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (20)$$

ここで、 $n_j \neq n_i$ は成分 i 以外の成分を示す。

部分モル熱力学関数 X_i を用いると溶液の熱力学関数 X は次のように表わすことができる。

$$X = x_1 X_1 + x_2 X_2$$

全濃度にわたり熱力学関数 X が適当な解析式 (例えば二成分溶液でよく用いられる Redlich-Kister 式) によって表わされるならば、 X_i は式(20)を用いて求めることができる。

2.4 正則溶液²⁾

2.1 節で理想溶液では混合によって分子のとり得る状態の数は多くなり、確率的に安定化の方向に進むのでエントロピーの増大を伴う。しかし、実在溶液では混合によって安定化するとは限らない。例えば、2 相分離する溶液では混合により不安定化する。したがって、混合によるエントロピー増加以外の効果も考慮する必要がある。

理想溶液では $\Delta h^{\text{id}} = 0$ 即ち熱の出入がないと考えたが、現実には熱の出入があり、同種または異種分子間力が等しくない ($E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB}$)。理想溶液を考えたときと同様、格子点 ($N_A + N_B$) に (A-A) 分子対が N_{AA} ケ、(B-B) 分子対が N_{BB} 、(A-B) 分子対が N_{AB} ケ存在し、分子対当りのエネルギー W_{AA} 、 W_{BB} 、 W_{AB} が零でないとすると、溶液のエネルギー E_{sol} は次のようになる。

$$E_{\text{sol}} = N_{AA} W_{AA} + N_{BB} W_{BB} + N_{AB} W_{AB} \quad (21)$$

いま、(A-A) 分子対と (B-B) 分子対から (A-B) 分子対が 2 ケ生じると考えると、成分 i 分子のまわりに存在する分子数の間には次式が成立する。

$$z N_A = 2 N_{AA} + N_{AB} \quad (22)$$

$$z N_B = 2 N_{BB} + N_{AB} \quad (23)$$

ここで z は配位数 (最近接分子数) である。この関係を式(21)に代入する。

$$E_{\text{sol}} = (1/2) z N_A W_{AA} + (1/2) z N_B W_{BB} + N_{AB} w \quad (24)$$

$$= E_{AA} + E_{BB} + N_{AB} w \quad (25)$$

ここで $2w = 2W_{AB} - (W_{AA} + W_{BB})$ で、(A-A) 分子対と (B-B) 分子対が切れて (A-B) 分子対が 2 ケ生じるときの外部より供給されるエネルギーである。したがって、 $w > 0$ 即ち吸熱で溶液がエネルギー的に不安定になる。また、 $w < 0$ は逆に溶液が安定になることを意味している。

実在溶液の配置の分配関数は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} Z_{\text{conf}} &= \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \\ &\times \exp \left(-\frac{E_{AA} + E_{BB} + N_{AB} w}{kT} \right) \\ &= \exp \left(-\frac{E_{AA}}{kT} \right) \exp \left(-\frac{E_{BB}}{kT} \right) \\ &\times \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp \left(-\frac{N_{AB} w}{kT} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

ここで $g(N_A, N_B, N_{AB})$ は成分 A の N_A ケと成分 B の N_B ケから (A-B) 分子対を N_{AB} ケつくるように配列する仕方の数である。式(26)より混合の Gibbs エネルギー変化 ΔG および内部エネルギー変化 ΔU は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta G \equiv \Delta A &= -kT \ln \left\{ \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \right. \\ &\times \exp \left(-\frac{N_{AB} w}{kT} \right) \left. \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{conf}}}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{\sum_{N_{AB}} N_{AB} w g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp \left(-\frac{N_{AB} w}{kT} \right)}{\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp \left(-\frac{N_{AB} w}{kT} \right)} \end{aligned} \quad (28)$$

式(28)で、 $N_{AB} w / kT \ll 1$ 、即ち分子間力が分子の配置にあまり影響を与えないとすると、指数関数を展開し、第 1 項だけとることにより次式になる。

$$\begin{aligned} \Delta U &= \left[\sum_{N_{AB}} N_{AB} w g(N_A, N_B, N_{AB}) / \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \right] \\ &= \langle N_{AB} \rangle w \end{aligned} \quad (29)$$

ここで $\langle N_{AB} \rangle$ はすべての分子配置にわたる N_{AB} の平均値である。隣り合う任意の格子点を 2 ケとり、A 分子、B 分子が占める割合を確率的に考えると、 $z N_A N_B / (N_A + N_B)$ に置きかえることができる。また、混合によるエントロピー変化として理想エントロピーを仮定すると、 ΔG および化学ポテンシャル変化 $\Delta \mu_i$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta G \equiv \Delta A &= RT (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \\ &+ x_A x_B (N_A + N_B) w \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_i &= \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq N_i} = \mu_i - \mu_i^* \\ &= RT \ln \{ x_i \exp [z w (1 - x_i)^2 / RT] \} \end{aligned} \quad (31)$$

式(31)と式(15)を比較すると、成分 i の活量係数は次式になる。

$$r_i = \exp [z w (1 - x_i)^2 / RT] \quad (32)$$

これから r_i が理想溶液からのずれを表わし、その原因

が w にあることが判る。このような取扱いのできる溶液を正則溶液と呼んでいる。この取扱いは Δs として理想混合エントロピーを仮定しているが、実際には、 $w \neq 0$ ならば分子配置に秩序性がでてくるので、 $\langle N_{AB} \rangle$ として上述した平均値を使うことができず、 $\Delta s = \Delta s^{\text{id}}$ と置けない。

正則溶液では成分分子の大きさが等しく、球状分子であると仮定しているが、実在溶液では大きさも形も異なる場合がある。とくに高分子溶液では大きさが著しく違う。

実在溶液を取扱うさい、モデルとして分子をいくつかの同じ大きさのセグメントに分割し、分子間に働く力はセグメント同士の接触によって生じると考える。また、セグメント同士の接触の種類によりそれぞれ特有の相互作用エネルギーがあると仮定して過剰熱力学関数を導く方法がある。このような取扱いとしてBarkerの方法³⁾とKehiaianの方法⁴⁾がある。Barkerの方法では最近接数 $z=4$ とし、分子全体としての接触点の数 $Q_i = \sum_j r_{ij} Q_i^a$ とセグメント対の相互作用エネルギー $\eta_{ij}^{ab} = \exp(-w_{ij}^{ab}/kT)$ を用い分配関数を組立て、過剰熱力学関数を導くのである。それによると全容積一定での混合エネルギー U_V^E は次式になる。

$$U_V^E = 2 \left[\sum_i \sum_{a>b} (X_i^a X_i^b - x_i X_{0i}^a X_{0i}^b) \eta_{ii}^{ab} U_{ii}^{ab} + \sum_{a,b} X_i^a X_j^b \eta_{ij}^{ab} U_{ij}^{ab} \right] \quad (33)$$

ここで $U_{ij}^{ab} = w_{ij}^{ab} - T(\partial w_{ij}^{ab}/\partial T)$ である。 x_i は成分 i のモル分率であり、 X_i^a は次式を解くことにより求まる。

$$X_i^a \sum_j \sum_b \eta_{ij}^{ab} X_j^b = Q_i^a x_i / 2 \quad (34)$$

また X_{0i}^a は純粋状態における X_i^a を表わしている。

Barkerの方法は発表以来、多くの研究者が種々の溶液に適用している。筆者達もメタノール+ブタノール異性体系やブタノール異性体からなる溶液の混合エンタルピー、過剰体積、蒸気圧測定を行い、Barkerの方法を適用した⁵⁾。また、 n -アルコール+ジメチルアセトアミド系⁶⁾にも適用した。Fig. 1で実測結果と計算結果を比較している。メタノール系以外はかなりよい一致で混合によるエネルギー変化 U^E の濃度依存性が得られている。これよりメタノール系とそれ以外の系では水素結合のタイプが異なり、メタノール系では水系や酢酸系⁷⁾のように1-2タイプの水素結合をしている可能性がある。これらの方法では式中に多くのパラメータを含むため、かなり任意性が入る欠点がある。したがって、できるだけ多くの系の説明ができるパラメータを求める必要が

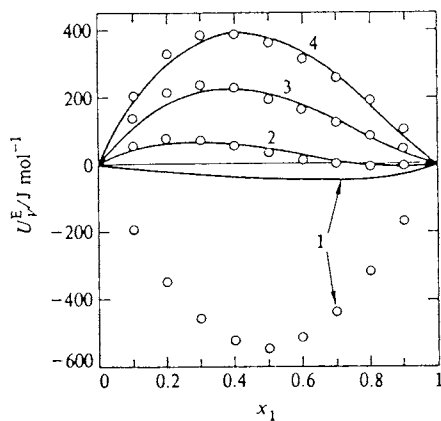


Fig. 1 Molar excess energies at constant volume for DMAC(1) + n-alcohol at 298.15 K.

○, Experimental results for round mole fractions of DMAC: 1, DMAC + MeOH; 2, DMAC + EtOH; 3, DMAC + n-ProH; 4, DMAC + n-BuOH. Solid curves are those calculated from the Barker theory.

あり、系統的な研究が行われねばならない。KehiaianのグループはTOM計画と銘うって、精力的な研究をしている⁸⁾。

分子間力が大きく異なると、ある分子の周囲の組成は溶液全体の平均組成と異なるようになる。Wilsonは局所組成の考えから、中心分子を仮に成分Aとし、その周囲に成分Bを見出す割合 x_{BA} と、成分Aを見出す割合 x_{AA} の比を次のように仮定した⁹⁾。

$$x_{BA}/x_{AA} = (x_B/x_A) \exp[-(\lambda_{AB} - \lambda_{AA})/RT] \quad (35)$$

$$x_{AB}/x_{BB} = (x_A/x_B) \exp[-(\lambda_{AB} - \lambda_{BB})/RT] \quad (36)$$

ここで λ_{ij} は $(i-j)$ 分子対の相互作用エネルギーパラメータである。式(35), (36)を用いて局所体積分率 ξ_i を次式で定義する。

$$\xi_A = V_A^* x_{AA} / (V_A^* x_{AA} + V_B^* x_{BA}) \quad (37)$$

$$\xi_B = V_B^* x_{BB} / (V_B^* x_{BB} + V_A^* x_{AB}) \quad (38)$$

式(37), (38)を用いると、混合エントロピーは次式に書ける。

$$\Delta S = -R(n_A \ln \xi_A + n_B \ln \xi_B) \quad (39)$$

この式と式(12)の理想混合エントロピーより過剰Gibbsエネルギー及び過剰エントロピーは次式になる。

$$\begin{aligned} -\Delta G^E/RT &= \Delta S^E/R \\ &= n_A \ln(\xi_A/x_A) + n_B \ln(\xi_B/x_B) \\ &= n_A \ln(x_A + A_{AB} x_B) + n_B \ln(A_{BA} x_A + x_B) \end{aligned} \quad (40)$$

$$A_{AB} = (V_B^*/V_A^*) \exp[-(\lambda_{AB} - \lambda_{AA})/RT] \quad (41)$$

$$A_{BA} = (V_A^*/V_B^*) \exp[-(\lambda_{BA} - \lambda_{BB})/RT] \quad (42)$$

この取扱いは理論として厳密さに欠けるが、UNIQUAC⁽¹⁰⁾, ASOG⁽¹¹⁾, UNIFAC⁽¹²⁾といった方法に発展し、種々の溶液データを整理する際、化学工学分野でよく使われる。

この節で述べた取扱いの基礎は格子模型で、同じ大きさで形の似かよった分子またはセグメントが格子点上を自由に動きまわると仮定している。過剰体積は零となる。しかし、分子間相互作用の相違により無秩序混合と異なるパッキングの仕方が可能になり、混合により分子(またはセグメント)の動き得る範囲が変化し、過剰体積は零とならない。

2.5 対応状態理論⁽¹³⁾

正則溶液では分子は格子点の上に存在していると考えたが、溶液の全体積をいくつかのセルに分割する。例えば、全分子数 N に等しいセルに分割すると、セル内にはかならず1ケの分子が存在し、その分子はセル内を自由に運動できるとする。そして分子間に働く分子間力が分子間距離 r に依存すると仮定すると、分子間ポテンシャル $\phi(r)$ は次のように書ける。

$$\phi(r) = \phi(r_0) + \sum_i [\phi(r_i) - \phi(0)] \quad (43)$$

ここで、 $\phi(r_0)$ は分子がセルの中心にあるときのポテンシャルで、 $\phi(r_i)$ は i 番目の分子がセルの中心から r_i の距離にあるときのセル内でのポテンシャルである。配置の分配関数は次式になる。

$$Z_{\text{conf}} = \exp[-N\phi(r_0)/kT] \times \left[\int_{\text{cell}} \exp[-\{\phi(r_i) - \phi(0)\}/kT] d\mathbf{r} \right]^N \quad (44)$$

ここで右辺の2番目のカッコ内を自由体積と呼ぶ。上述のような考え方に対応状態原理を適用する。即ち、(1)分子の内部自由度が密度に依存しない。(2)分子の並進運動は古典的に扱える。(3)全ポテンシャルエネルギーは ϵ と r/σ の2つのパラメータの関数の積で表わされる。仮定(3)で $\phi(r)$ に対して分子対の加成性が成立すると次式になる。

$$\phi(r) = \epsilon \sum_{i < j} \phi(r_{ij}/\sigma) \quad (45)$$

したがって、 Z_{conf} は次式で書ける。

$$Z_{\text{conf}} = \frac{\sigma^{3N}}{N!} \int \cdots \int \exp\left[-\frac{\epsilon}{kT} \cdot \sum_{i < j} \phi(r_{ij}/\sigma)\right] \times d\left(\frac{\mathbf{r}_1}{\sigma^3}\right) \cdots d\left(\frac{\mathbf{r}_N}{\sigma^3}\right) \\ = \sigma^{3N} \cdot f(kT/\epsilon, V/\sigma^3, N) \\ = \sigma^{3N} [\Psi(kT/\epsilon, V/N\sigma^3)]^N \quad (46)$$

式(46)を溶液に適用すると次式になる。

$$Z_{\text{conf}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} [\sigma^3 \Psi(kT/\epsilon, V/N\sigma^3)]^{N_A + N_B} \quad (47)$$

また、溶液のGibbsエネルギーは次式になる。

$$G_M = A_M + PV = A_M - \tilde{V} \left(\frac{\partial A_M}{\partial \tilde{V}} \right)_T \quad (48)$$

ここで、 $\tilde{V} = V/N\sigma^3$ である。式(48)は $\tilde{T} = kT/\epsilon$ 、 $\tilde{V}$ の普遍関数として与えられる。

このような取扱いに基づく理論は多い。例えば、van der Waals, Prigogine, Flory, Prausnitzらの取扱いがこの部類に属する。これらの取扱いの特徴は正則溶液では考慮されなかった混合による自由体積の変化(“equation of state”項)から過剰熱力学関数への寄与がはっきりした形で示されることである。

van der Waalsの状態方程式は一般形では次式で表わされる。

$$P = P_H - a/f(V, T) \quad (49)$$

ここで、 P_H は剛体球流体の圧力であり、 a は引力項の係数で、 $f(V, T)$ は体積 V 、温度 T の関数を示している。Floryやvan der Waalsは一定温度で $f(V, T) = 1/V^2$ としている⁽¹⁴⁾。一方、 P_H に対しては種々の近似がなされている⁽¹⁵⁾。

$$P_H = RT/(V - 4v) : \text{van der Waals} \quad (50)$$

$$P_H = RT/[1 - (v/V)^{1/3}] : \text{Flory} \quad (51)$$

$$P_H = RT(V^2 + vV + v^2)/(V - v)^3 : \text{Percus-Yevick} \quad (52)$$

$$P_H = RT\{1/(V - v) + ABL/(V - v)^2 + B^2CL^2/3(V - v)^3\} : \text{Gibbons} \quad (53)$$

ここで、 v は全体積 V 中の剛体球の体積である。また、 A, B, C および L は係数とAvogadro数である。

純粋状態の a, v は純液体のモル体積や等温圧縮率、膨張係数、蒸気圧、蒸発エンタルピー、臨界係数などから求めることができるが、混合状態のそれらは種々の近似が使われている。例えばvan der Waalsの一流体近似では次式で表わされる。

$$a_M = x_A^2 a_{AA} + 2x_A x_B a_{AB} + x_B^2 a_{BB} \quad (54)$$

$$v_M = x_A^2 v_{AA} + 2x_A x_B v_{AB} + x_B^2 v_{BB} \quad (55)$$

ここで、上の2つの式の a_{AB}, v_{AB} は(A-B)対に対する係数で、一般には次のLorentz-Berthelotの組合せ則を用いる。

$$a_{AB} = \xi v_{AB} (a_A a_B / v_A v_B)^{1/2} \quad (56)$$

$$v_{AB}^{1/3} = \gamma (v_A^{1/3} + v_B^{1/3})/2 \quad (57)$$

$$v_{AB} = (v_A + v_B)/2 \quad (58)$$

一方、Floryは次式で示される一種の表面積分率の平均と成分分子の実体積の加成性を仮定する近似を使っている⁽¹⁶⁾。

$$a_M v_M = \frac{x_A^2 a_{AA} v_{AA}^{2/3} + 2 x_A x_B a_{AB} v_{AB}^{2/3} + x_B^2 a_{BB} v_{BB}^{2/3}}{x_A v_{AA} + x_B v_{BB}} \quad (59)$$

$$v_M = x_A v_{AA} + x_B v_{BB} \quad (60)$$

Floryの自由体積理論では分子をいくつかのセグメント単位に分け、各セグメント間の相互作用エネルギーが接触面積間で生じると考えて、分配関数を組立てている。この理論はPrigogineの取扱い¹⁷⁾が分子間ポテンシャルとしてLennard-Jones (6-12)型ポテンシャルを使っているのに対して、van der Waals同様(∞-3)型ポテンシャル $u = -Nr s \eta / 2v$ を用いている。ここで η はセグメント対当りの平均相互作用エネルギー、 N は分子数、 r はセグメント数、 s は接触点数、 v はセグメント当たりの体積である。この取扱いを対応状態原理を用いて、溶液の a_M 、 v_M に式(59)、(60)を用い、二成分溶液に拡張すると、混合の過剰エンタルピー h^E 、過剰体積 v^E は次式のようになる。

$$h^E = x_A P_A^* V_A^* (\tilde{v}_A^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + x_B P_B^* V_B^* (\tilde{v}_B^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + x_A V_A^* \theta_B X_{12} \tilde{v}^{-1} \quad (61)$$

$$v^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) (\tilde{v} - \tilde{v}^0) \quad (62)$$

$$\tilde{v}^0 = \phi_A \tilde{v}_A + \phi_B \tilde{v}_B \quad (63)$$

ここで、 P_i^* 、 V_i^* 、 $\tilde{v}_i$ 、 $\tilde{v}$ は i 成分の特性圧力 P^* ($=P/\tilde{P}$)、特性モル体積 $V^*=V/\tilde{V}$ 、換算体積および溶液の換算体積である。また、 X_{12} は異種セグメント間相互作用エネルギーパラメータで、式(57)の ξ と直接関係のあるパラメータである。 θ_B は成分Bの表面積分率である。式(61)の最初の2項は混合による自由体積変化からの寄与であり、第3項は正則溶液で考慮された異種分子間相互作用の寄与である。

筆者達はシクロヘキサン¹⁸⁾、芳香族炭化水素¹⁹⁾、脂肪族炭化水素¹⁹⁾とデカリン系にFloryの自由体積理論を適用した。

Floryの取扱いでは X_{12} は濃度に依存しないので、次式が最小になるように最小二乗法を用いて、 X_{12} を求め

た。

$$\sigma_H^2(X_{12}) = \int_0^1 (h_{\text{exp}}^E - h_{\text{calc}}^E(X_{12}))^2 dx_1 \quad (64)$$

このようにして求めた X_{12} を用いて計算した結果をFig. 2の点線aで示す。破線bは表面接触点数の比 s_A/s_B もパラメータにして実測に合うように求めた時の結果である。これより、Floryはセグメントを球状と考えたが、分子の形も大きく影響を与えることを示している。Table 1は式(61)を X_{12} からの寄与 $h^E(X_{12})$ と自由体積変化からの寄与 $h^E(\tilde{v})$ に分けて計算した結果である。芳香族系ではデカリンの異性体にかかわらず $h^E(X_{12}) > h^E(\tilde{v})$ であり、芳香族炭化水素分子のもつ(π - π)型相互作用がデカリンによって破壊されるため、大きく吸熱側にずれるのであろう。一方脂肪族炭化水素分子とデカリン分子

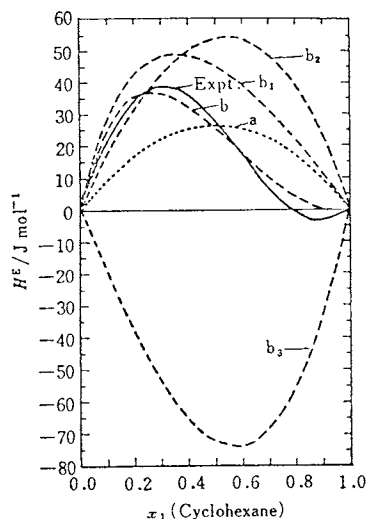


Fig. 2 Molar excess enthalpies calculated for cyclohexane + cis-Decalin at 298.15 K by the Flory theory. Curves a and b, H^E for calculation; Expt, H^E for experimental result.

Table 1 Experimental and calculated values of H_m^E and V_m^E at $x=0.5$

System	X_{12}	$\frac{H_m^E(X_{12})}{(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}$	$\frac{H_m^E(v)}{(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}$	$\frac{V_m^E \text{ calc.}}{(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})}$	$\frac{V_m^E \text{ exp.}}{(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})}$
<i>cis</i> -decalin					
+ benzene	30.4	620.7	153.8	0.552	0.470
+ toluene	19.4	431.5	109.1	0.264	0.346
+ isooctane	6.4	163.3	17.8	-0.842	-0.967
+ heptane	5.4	133.3	-0.1	-0.701	-0.626
<i>trans</i> -decalin					
+ benzene	29.4	608.1	156.0	0.699	0.504
+ toluene	17.2	388.8	100.2	0.337	0.327
+ isooctane	3.0	78.8	-4.0	-0.727	-0.830
+ heptane	0.5	11.7	-33.1	-0.619	-0.630

間の相互作用は $(\pi-\pi)$ 型相互作用がなく、大體、類似した相互作用であるため $h^E(X_{12})$ はそれほど大きくない。また、溶液内でのパッキング状態は純粋状態でもっていた隙間を互いに埋める傾向があるため、 $h^E(\bar{v})$ も小さく、または負の方にずれるのであろう。更にデカリンの異性体の違いも芳香族系に比べ顕著である。一般にFloryの取扱いは実在溶液の熱的性質を驚くほどよく説明することができる。しかし、この取扱いは分子の大きさや形の違いを導入していないので、成分分子の形・大きさの違いが大きくなるにしたがい、実測結果との一致は悪くなる²⁰⁾。PattersonやDelmasらは純粋状態と溶液で分子の配向に違いのあることを光散乱の結果より見出した²¹⁾。純粋状態でもっていた秩序性が溶液状態で破壊されたり、より秩序正しくなることより、吸熱的または発熱的寄与が生じると考え、 X_{12} を分子間力の違いによる寄与と分子配向による寄与に分離している。

例えば、鎖状炭化水素+側鎖状炭化水素では $h^E > 0$ 、 $C_p^E < 0$ となる。これは鎖状炭化水素が純粋状態でもっていた分子配向が溶液状態で側鎖状炭化水素によってさまたげられるため $h^E > 0$ となり、また温度上昇による熱エネルギーによって純粋状態ですでに分子配向が弱められるため、 $C_p^E < 0$ となる。鎖状炭化水素+脂環族炭化水素系では後者の扁平な分子に鎖状分子が凝縮し、回転運動がさまたげられるため、 $h^E < 0$ 、 $C_p^E > 0$ となると考えている。このようなことはクロルベンゼン+*n*-アルカン系でも起り、WilhelmらによりWilhelm効果と呼ばれている²²⁾。Pettersonらの考えているようにこのような効果が混合の際の構成分子の回転運動の変化に起因するならば、対応状態原理の仮定に矛盾することになり、厳密には既存の対応状態理論は適用できない。

対応状態理論は極性基をもつ溶液にも拡張されているが¹⁷⁾、実際の系への適用は非常に少ない。Winnickは分子間力として分散力と極性効果の2つの寄与を考え、Prausnitzらの対応状態理論を拡張し、水、アルコール、ケトン、炭化水素からなる系に適用した²³⁾。筆者達もWinnick同様、分子間力に分散力と極性効果を考え、二流体モデルを使い、極性溶液に拡張した²⁴⁾。

2.6 規則溶液¹⁷⁾

前節で述べたように分子間ポテンシャルの形は式(45)と同じであるが、パラメータ ϵ や σ がわずかに違う(ϵ' 、 σ')物質の分子間ポテンシャル $\phi'(r)$ が次式で表わされるとする。

$$\phi'(r) = \epsilon(\epsilon'/\epsilon)\phi(r/\sigma\sigma'/\sigma) = f\epsilon(r/g) \quad (65)$$

$$f = \epsilon'/\epsilon, \quad 1/g = \sigma'/\sigma$$

したがって、このような物質の配置分配関数 Z'_{conf} は次式で書ける。

$$Z'_{\text{conf}} = (\sigma')^{3N} \psi^{3N}(kT/\epsilon', v/(\sigma')^3) \\ = g^{-3N} Z_{\text{conf}}(T/f, g^3 V) \quad (66)$$

故に、Helmholtz エネルギーの差 $A_{\text{conf}} - A_{\text{conf}}^\circ$ は $(f-1)$ と $(g-1)$ の周りで展開する摂動法により次式となる。

$$\Delta A = A_{\text{conf}} - A_{\text{conf}}^\circ \\ = E_{\text{conf}}^\circ(f-1) + 3(NkT - P^\circ V)(g-1) \quad (67)$$

ここで添字の $^\circ$ は規準物質を表わす。

このような取扱いを溶液に拡張すると、成分AとBの分子間ポテンシャルは次式になる。

$$\phi_{AB}(r) = f_{AB}\epsilon(g_{AB}r) \quad (68)$$

今、成分Aの*i*分子と成分Bの*j*分子を同時に見出す確率は $x_A x_B$ であるので、式(67)は次のように書き換えられる。

$$\Delta A = A_{\text{conf}} - A_{\text{conf}}^\circ \\ = \sum_{A,B} x_A x_B [E_{\text{conf}}^\circ(f_{AB}-1) \\ + 3(NkT - P^\circ V)(g_{AB}-1)] \quad (69)$$

液体の場合、Gibbs エネルギー G とHelmholtz エネルギー A は近似的に等しいとおけるので、1モル当り過剰Gibbs エネルギー g^E は次式になる。

$$g^E = \sum_{A,B} x_A x_B \{e_{\text{conf}}^\circ(2f_{AB} - f_{AA} - f_{BB}) \\ + 3(RT - P^\circ v^\circ)(2g_{AB} - g_{AA} - g_{BB})\} \quad (70)$$

このような取扱いを規則溶液論という。この取扱いは、過剰関数は全て同符号になる。

$$g^E > 0, \quad s^E > 0, \quad h^E > 0, \quad v^E > 0 \quad (71)$$

又は、

$$g^E < 0, \quad s^E < 0, \quad h^E < 0, \quad v^E < 0 \quad (72)$$

この取扱いの結果である式(70)は後程説明するKirkwood-Buffの取扱いと関連がある。

3. 分布関数²⁵⁾

前章で述べてきたように、液体や溶液の熱力学量を求める方法として、まず、分配関数を求め、これと巨視的な熱力学量を結びつけた。しかし、気体のように分子が自由に動き回り、分子間同志の位置の相関が小さい状態や、格子点附近で振動運動を行う固体状態と異なり、液体状態(溶液)では配置の分配関数を求めるのが非常にむずかしい。そのため種々の仮定やモデルを導入した。しかし、モデルが現実の液体状態を正しく反映しているとは限らない。この章では分配関数から出発し、出来るだけ少ない仮定で分子の分布状態を表わす分布関数を求め、これと熱力学量を結びつける方法について考える。特に二粒子分布関数即ち動径分布関数 $g(r)$ は重要である。

3.1 分子分布関数

今、 N 個の古典的粒子からなるカノニカル集団 (N, T, V) で、分子間ポテンシャルが位置だけの関数であり、内部自由度に関するエネルギーが分子の配向の角度のみの関数であるとき、カノニカル分配関数 Z は次式で表わされる。

$$Z = \frac{h^{-3N}}{N! (8\pi^2)^N} \cdot \int \cdots \int \exp(-\mathcal{H}/kT) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N d\omega^N \quad (73)$$

ここで、 $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}^N) + E_{\text{int}}(\omega^N)$ である。 $\mathbf{p}$, $\mathbf{r}$, ω は分子の運動量、位置および配向の座標である。また、 $d\mathbf{p}^N = d\mathbf{p}_1 \cdot d\mathbf{p}_2 \cdot d\mathbf{p}_3 \cdots d\mathbf{p}_N$, $d\mathbf{r}^N = d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \cdot d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N$, $d\omega^N = d\omega_1 \cdot d\omega_2 \cdot d\omega_3 \cdots d\omega_N$ のことである。 N 個の粒子の運動量、位置、配向が $\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N, \omega^N$ を中心に微小領域 $d\mathbf{p}^N, d\mathbf{r}^N, d\omega^N$ に存在する確率は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} f^{(N)}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N, \omega^N) d\mathbf{p}^N \cdot d\mathbf{r}^N \cdot d\omega^N \\ = \frac{\exp(-\mathcal{H}/kT) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N d\omega^N}{\int \cdots \int \exp(-\mathcal{H}/kT) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N d\omega^N} \quad (74) \end{aligned}$$

式(74)は $\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N, \omega^N$ に関する積分に分解されるので、分子の配置のみに関する分布 $f^{(N)}(\mathbf{r}^N)$ は次式になる。

$$\begin{aligned} f^{(N)}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \\ = \left[\int \cdots \int f^{(N)}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N, \omega^N) d\mathbf{p}^N d\omega^N \right] d\mathbf{r}^N \\ = \frac{\exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT)}{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N} \quad (75) \end{aligned}$$

式(75)は N 体分子分布関数と呼ばれる。しかし、 $f^{(N)}(\mathbf{r}^N)$ の形が未知であり、このまま用いることができない。

次のような任意の n 体分子分布関数を定義する。

$$\begin{aligned} f^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n \\ = \frac{N!}{(N-n)!} \left[\int \cdots \int f^{(N)}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \right] d\mathbf{r}^n \\ = \frac{1}{(N-n)!} \cdot \frac{1}{Z_{\text{conf}}} \left[\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) \right. \\ \left. \times d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \right] d\mathbf{r}^n \quad (76) \end{aligned}$$

式(76)は n 個の粒子が位置 $\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n$ の微小体積 $d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n$ に存在する確率で、 N 個の粒子から順番に n 個の粒子を選び $\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n$ に置き、残りの $N-n$ 個は順不同に残りの位置に置く。これは $N-n$ 個の粒子の位置は何処でもよいので、これらの分布を平均化する手順に対応している。

今、 $n=1$ および 2 について考える。

$$f^{(1)}(\mathbf{r}_1) = N \cdot \frac{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^{N-1}}{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ = N \cdot (N-1) \frac{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^{N-2}}{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N} \quad (78) \end{aligned}$$

2 個の粒子が $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ に存在するときの相関関数、即ち、二粒子相関関数 $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を次のように定義する。

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{f^{(1)}(\mathbf{r}_1) \cdot f^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (79)$$

平衡状態で系が一樣で等方的な場合には、 $\Phi(\mathbf{r}^N)$ は相対的位置のみの関数になるので、式(77) および式(79)は次式に置き換えられる。

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}^N) &= \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) = \Phi(r_{12}, r_{13}, \cdots r_{1N}) \\ \mathbf{r}_{ij} &= (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \\ f^{(1)}(\mathbf{r}_1) &= N \frac{\int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^{N-1}}{\int d\mathbf{r}_1 \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^{N-1}} \\ &= \frac{N}{V} = \rho \quad (80) \end{aligned}$$

$$g(r) = f^{(2)}(r)/\rho^2, \quad r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \quad (81)$$

ここで、 $g(r)$ は動径分布関数 (RDF) と呼ばれる。 $g(r) > 1$ ならばある粒子から距離 r 隔てた位置に他の粒子が存在する確率が大きいことを表わしている。逆に $g(r) < 1$ ならばその確率が低いことを示している。気体では粒子同士の相関は殆どなく、この確率は単にその位置に単独に粒子が存在する確率 ρ の積となる。したがって分子直径より大きい r では $g(r) \approx 1$ となる。一方、結晶では分子は規則正しく配列しているので、 $g(r)$ は 1 となりにくく、遠距離まで振動的である。液体は両状態の間と考えられるので、近距離では結晶のように振動的であり、遠距離では気体的で $g(r) \approx 1$ となる。

3.2 動径分布関数 (RDF) と熱力学量

前節で述べたように RDF は分配関数 Z_{conf} と密接な関係があり、液体の構造を定量的に表わすことができる。したがって、RDF は液体の構造と熱力学量を結びつける重要な役割をしている。

3.2.1 内部エネルギーと定容熱容量

内部エネルギー U とカノニカル分配関数 Z の関係は、Helmholtz エネルギー A を通して次式で表わされる。

$$\begin{aligned} U &= \left[\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)} \right]_V = \left[\frac{\partial (A/kT)}{\partial (1/kT)} \right]_V \\ &= \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial (1/kT)} \right]_V \quad (82) \end{aligned}$$

ここで、 Z に古典的表現を用いると次式で表わされる。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{h^{-3N}}{N!} \int \cdots \int \exp \left[\left\{ -\frac{1}{2m} \sum \mathbf{p}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}^N) \right\} / kT \right] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{(3/2)N} \\ &\quad \times \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{(3/2)N} \cdot Z_{\text{conf}} \end{aligned} \quad (83)$$

式(83)を式(82)に代入すると次式になる。

$$U = \frac{3}{2} NkT + \frac{\int \cdots \int \Phi(\mathbf{r}^N) \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N}{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N} \quad (84)$$

ここで、系全体のポテンシャルエネルギー $\Phi(\mathbf{r}^N)$ が分子間距離のみの関数で表わされ、また、二体ポテンシャル $\phi(r_{ij})$ の和で表わされると考える。

$$\Phi(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

また、系全体の分子対の数は $\frac{1}{2} N(N-1)$ であるので、式(84)は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT + \frac{N(N-1)}{2} \\ &\quad \times \frac{\int \cdots \int \phi(r_{12}) \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N}{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N} \\ &= \frac{3}{2} NkT + \frac{N(N-1)}{2} \int \int \phi(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad \times \frac{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^{N-2}}{\int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N} \\ &= \frac{3}{2} NkT + \frac{1}{2} \int \int \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{3}{2} NkT + \frac{1}{2} \rho^2 \int \int \phi(r_{12}) g(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{3}{2} NkT + \frac{1}{2} \rho^2 \int d\mathbf{r}_1 \int \phi(r_{12}) g(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} \\ &= \frac{3}{2} NkT + \frac{1}{2} \rho^2 V \int \phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{3}{2} NkT + \frac{2\pi N^2}{V} \int \phi(r) g(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (85)$$

最後の式で判るように U は RDF で書くことができる。式(85)と熱力学的関係より、定容熱容量 C_V は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{3}{2} Nk + \frac{2\pi N^2}{V} \int \phi(r) \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T} \right) r^2 dr \end{aligned} \quad (86)$$

3.2.2 状態方程式

液体の圧力 P は分配関数 Z と次の関係がある。

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{conf}}}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{kT}{Z_{\text{conf}}} \cdot \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1}{N!} \cdot \int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) \right. \\ &\quad \left. \times d\mathbf{r}^N \right\} \end{aligned} \quad (87)$$

ここで、 Z の積分領域は体積 V の領域であり、上式の V に関する微分は積分領域を変えることになり、取扱いがむずかしい。これをさけるため、Toda-Born-Greenの方法 ($\mathbf{r} = V^{1/3} \mathbf{r}^*$) を用い、 $\mathbf{r}$ を $\mathbf{r}^*$ に変換する。

$$Z_{\text{conf}} = \frac{V^N}{N!} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \exp(-\Phi(V^{1/3} \mathbf{r}^{*N})/kT) d\mathbf{r}^{*N} \quad (88)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_{\text{conf}}}{\partial V} \right)_T &= \frac{N}{V} Z_{\text{conf}} - \frac{1}{kT} \cdot \frac{V^N}{N!} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \frac{\partial \Phi(V^{1/3} \mathbf{r}^{*N})}{\partial V} \\ &\quad \times \exp(-\Phi(V^{1/3} \mathbf{r}^{*N})/kT) d\mathbf{r}^{*N} \end{aligned} \quad (89)$$

式(89)の第2項の微分はポテンシャルの加成性を考え、変形すると次式になる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(V^{1/3} \mathbf{r}^{*N})}{\partial V} &= \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial V} \right) \cdot \nabla_i \Phi(\mathbf{r}^N) \\ &= \frac{1}{3V} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \Phi(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{3V} \sum_{i < j} r_{ij} \cdot \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \\ &= \frac{N(N-1)}{6V} \cdot r_{12} \cdot \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \end{aligned} \quad (90)$$

これを式(89)に代入し、 $\mathbf{r}^*$ を $\mathbf{r}$ に戻すと次式になる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_{\text{conf}}}{\partial V} \right)_T &= Z_{\text{conf}} \left[\frac{N}{V} - \frac{N(N-1)}{6kTV} \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\int \int r_{12} \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int \cdots \int \exp(-\Phi(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^{N-2}}{N! Z} \right] \\ &= Z_{\text{conf}} \left[\frac{N}{V} - \frac{1}{6kTV} \int \int r_{12} \right. \\ &\quad \left. \times \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \\ &= Z_{\text{conf}} \left[\frac{N}{V} - \frac{1}{6kT} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \mathbf{r} \cdot \frac{d\phi(r)}{dr} \cdot g(r) 4\pi r^2 dr \right] \end{aligned} \quad (91)$$

式(91)を式(87)に代入する。

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 - \frac{2\pi}{3kT} \rho \int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) r^3 dr \right] \quad (92)$$

ここで第一項は理想気体の状態方程式であり、第二項は

二体相互作用に起因する。

3.2.3 等温圧縮率

等温圧縮率 κ_T は体積 V 内の粒子数 N の“ゆらぎ”に密接に関係している。グランドカノニカル集団 (μ, T, V) を用いると次式の関係がある。

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \rho^2 \kappa_T V k T \quad (93)$$

ここで $\langle \rangle$ は平均値を示す。グランドカノニカル集団から導かれる一粒子および二粒子分布関数は次式で表わされる。

$$\int f^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \langle N \rangle \quad (94)$$

$$\iint f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (95)$$

両式より次式が導かれる。

$$\begin{aligned} & \iint [f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - f^{(1)}(\mathbf{r}_1) f^{(1)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle \end{aligned} \quad (96)$$

式(96)は式(80), (81)を用いると次式になる。

$$\begin{aligned} & \iint \rho^2 [g(r_{12}) - 1] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \rho^2 V \int [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (97)$$

ここで, $\langle N \rangle = \rho V$ と式(93)より次式が導かれる。

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= \rho^2 V \int [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr + \rho V \\ &= \rho^2 \kappa_T V k T \\ \kappa_T &= \frac{1}{\rho k T} \left\{ 1 + 4\pi \rho \int [g(r) - 1] r^2 dr \right\} \end{aligned} \quad (98)$$

この式は Ornstein-Zernike 式と呼ばれ, ポテンシャルに対する分子対の加減性を仮定することなく導かれるので, より一般性の高い式である。

3.2 で導いたように, もし系における分子間ポテンシャル関数 $\phi(r)$ が与えられ, 何らかの方法で RDF がわかればその系の熱力学量は計算できる。しかし, 実際には非常にむずかしい。次章では RDF の求め方について述べる。

4. 動径分布関数の求め方

4.1 クラスター展開

これは不完全気体のヒリアル展開に対する考察を液体の取扱いに拡張したもので, Mayer らによって発展された方法である。

全ポテンシャルの分子対加減性を仮定し, 次の Mayer 関数を定義する。

$$f_{ij} = \exp \{-\phi(r_{ij})/kT\} - 1 \quad (99)$$

この f_{ij} を用いてカノニカル集団の配置分配関数 Z_{conf} を書きかえる。

$$Z_{\text{conf}} = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}^N \quad (100)$$

この式(99)を式(76)に代入する。

$$\begin{aligned} f^{(2)}(r_{12}) &= \frac{1}{(N-2)!} \cdot \frac{1}{Z_{\text{conf}}} \exp \{-\phi(r_{12})/kT\} \\ &\times \int \cdots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}^{N-2} \end{aligned} \quad (101)$$

式(100), (101)の被積分関数は次式のように展開できる。

$$\begin{aligned} \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) &= 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} \\ &+ \sum_{i < j} \sum_{k < l} \sum_{m < n} f_{ij} f_{kl} f_{mn} + \cdots \end{aligned} \quad (102)$$

ここで, f_{ij} を i と j を結ぶ線 (f-bond) で表わし, 積分に関係しない基点 (root point) 1, 2 を白印で, その他の場の点 (field point) を黒点で表わすと, 式(101)の積分は基点と場の点からなる種々のグラフで表わされる。

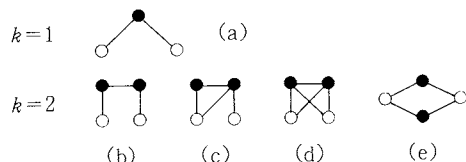


f-bond によるグラフは基点の分離したグラフ(A)と結ばれたグラフ(B)に分類される。この2種類のグラフからの寄与をグランドカノニカル集団を用いて計算する。そして動径分布関数 $g(r)$ を密度で展開した式を得る。

$$g(r) = \exp[-\phi(r)/kT] \left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} n^k \tau_k(r) \right] \quad (103)$$

$$\tau_k(r) = \frac{1}{k!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_{k+2} \sum_{i < j} \prod f_{ij} \quad (104)$$

式(104)は1-2既約クラスターと呼ぶ。この式の積分をグラフを基にして考える。簡単のため $k=1, 2$ とする。



この内, (e) のグラフは基点の2つをはずすと独立な2ヶのグラフを与えるが, 他のものは分割できない。前者は合成グラフ, 後者は単純グラフと呼ぶ。合成グラフは単純グラフの積で表わされる。例えば(e)の場合は次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{Diagram 1} &= \iint f_{14} f_{24} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \\ &= \left[\int f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_3 \right]^2 = \left[\text{Diagram 2} \right]^2 \end{aligned}$$

このようにグラフの分類の結果、 $g(r)$ は次式になる。

$$g(r) = \exp[-\beta\phi(r) + S(r)] = \exp[-\beta W(r)] \quad (105)$$

$$S(r) = \sum_{l=1} \beta_l(r) n^l \quad (106)$$

$$\beta_l(r) = \frac{1}{l!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_{l+2} \sum \prod f_{ij} \quad (107)$$

4.2 積分方程式

分布関数を求めるには、4.1 のクラスター展開を行い、その各項をできるだけ多く計算すればよい。実際にはそのような方法でなく、分布関数を満す近似的積分方程式を用いる。式(76)の両辺にある分子の座標($\mathbf{r}_1$)で微分すると次式になる。

$$\begin{aligned} -kT \nabla_1 f^{(n)} &= \frac{1}{(N-n)!} \frac{1}{Z_{\text{conf}}} \int \cdots \int \nabla_1 \phi(\mathbf{r}^N) \\ &\times \exp \left\{ - \sum_{i < j} \phi(\mathbf{r}_{ij}) / kT \right\} d\mathbf{r}^{N-n} \\ &= \sum_{i=2}^N \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_{1i}) \cdot f^{(n)} \\ &+ \int \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_{1, n+1}) f^{(n+1)} d\mathbf{r}_{n+1} \quad (108) \end{aligned}$$

この式より n 体分布関数を求めるためには、 $(n+1)$ 体分布関数が必要であり、 $(n+1)$ 体分布関数を知るのに $(n+2)$ 体分布関数が必要となるという連鎖(hierarchy)の方程式を解かねばならない。

二体分布関数について考えてみる。式(108)は次式になる。

$$\begin{aligned} -kT \nabla_1 f^{(2)} &= \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f^{(2)} \\ &+ \int \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) f^{(3)} d\mathbf{r}_3 \quad (109) \\ -kT \nabla_1 g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &+ \rho \int \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \quad (110) \end{aligned}$$

この式でもわかるが、 $g^{(2)}$ を知るのに $g^{(3)}$ 以上の関数が必要である。この連鎖を打ち切るためにKirkwoodの重ね合せ近似(superposition approximation)を導入する。

$$\begin{aligned} f^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \\ &\times f^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) / \rho^3 \quad (111) \end{aligned}$$

この式を式(110)に代入する。

$$\begin{aligned} -kT \nabla_1 \ln g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &+ \rho \int \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \quad (112) \end{aligned}$$

この式はYvon-Born-Green(YBG)の方程式と呼ばれる。上述のYBG方程式の外にKirkwoodの積分方程式と呼ばれるものもあるが、重ね合せの近似の導入法が異なるため得られる結果も異なってくる。YBG式やKirkwood式は $\phi(r)$ と $g(r)$ を関係づける近似式であるが、その妥当性は圧力などの熱力学量の実測値と積分方程式から得られる計算値の比較によって判断される。しかし、実在液体のデータを用いるとき、その一致が良くない場合には、近似の方法が良くないのか、または与えたポテンシャル関数が悪いのか判断しにくい。任意の $\phi(r)$ を与えたモデル系があれば、これを基準にすることができる。後で述べる“計算機実験”から得られる結果を基準にして、比較検討することができる。それによると、YBG式やKirkwood式は低密度では割合よい一致が得られるが、液体に相当する高密度領域では一致が良くない。このような状況を切り開いたのがPercus-Yevick(PY)方程式やhypernetted chain(HNC)方程式である。これらの方程式は先のクラスター展開のグラフによる方法と密接な関係があり、PY式とHNC式の違いは分類されたグラフの内どのようなものを取り込むか、或いは無視するかの違いである。PY式およびHNC式で動径分布関数 $g(r)$ を表わすと、それぞれ次式に書ける。

PY:

$$\begin{aligned} g(r_{12}) \exp \{ \phi(r_{12}) / kT \} \\ = 1 + \rho \int g(r_{13}) [1 - \exp \{ \phi(r_{13}) / kT \}] \\ \times [g(r_{23}) - 1] d\mathbf{r}_3 \quad (113) \end{aligned}$$

HNC:

$$\begin{aligned} \ln g(r_{12}) &= - \frac{\phi(r_{12})}{kT} \\ &+ \rho \int [g(r_{13}) - 1 - \ln g(r_{13}) - \frac{\phi(r_{13})}{kT}] \\ &\times [g(r_{23}) - 1] d\mathbf{r}_3 \quad (114) \end{aligned}$$

グラフの考察からはHNC式の方がより多くのグラフを取り入れているが、一概にHNC式の方がPY式より勝っているとはいえない。

積分方程式を用いて、RDFを求め、これより液体や溶液の熱力学量を求める研究は数多くなされている。

また、新しい考え方も提出され、成果があがりつつある²⁶⁾。

この章で述べてきたように、種々の積分方程式から

RDFを求める方法以外に次回で説明する“計算機実験”から求めることもできる。その他、X線や中性子散乱等の実験的方法を用いても求められる。

式(85)や式(92)からわかるように、内部エネルギーや圧力は RDF を含む積分の中にポテンシャル項を含んでいる。

さらに多くの場合、ポテンシャルとして二体近似をしているので、三体相互作用以上は無視されている。したがって、現実の系における相互作用は正しく反映しているかどうかかわからない。その点、等温圧縮率(式(98))にはその積分の中にポテンシャル項を含んでいないので、実測値と RDF から得られる値とを直接比較できる優れた特徴がある。Kirkwood と Buff は グランドカノニカル集団での粒子数の“ゆらぎ”に対する考察からこの種の積分をパラメータとして溶液系の等温圧縮率 κ_T 、部分モル体積 V_i 、化学ポテンシャル μ_i が計算されることを示した²⁷⁾。

5. Kirkwood-Buff 溶液論²⁷⁾

成分Aの N_A と成分Bの N_B からなる二成分溶液のグランドカノニカル集団(T, V, μ_i)の分配関数は次式で表わされる。

$$\Xi(T, V, \mu_i) = \sum_{N_A, N_B} Z(T, V, N_i) \times \exp[\beta(N_A \mu_A + N_B \mu_B)] \quad (115)$$

ここで、 $Z(T, V, \mu_i)$ はカノニカル集団の分配関数、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャルである。 $\Xi(T, V, \mu_i)$ と集団に含まれる分子(例えば、成分A)の平均数 $\langle N_A \rangle$ の間には物理量の平均の定義と熱力学的関係を用いて次式で結ばれる。

$$\begin{aligned} \langle N_A \rangle &= \Xi^{-1} \sum_{N_A, N_B} N_A Z(T, V, N_i) \\ &\quad \times \exp[\beta(N_A \mu_A + N_B \mu_B)] \\ &= kT [\partial \ln \Xi(T, V, \mu_i) / \partial \mu_A]_{T, V, \mu_B} \end{aligned} \quad (116)$$

一方、 $\langle N_i \rangle$ は分布関数 $f^{(n)}(\mathbf{r}^N)$ と次式の関係がある。

$$\int f_A^{(1)}(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r}_A = \langle N_A \rangle \quad (117)$$

$$\int f_{AB}^{(2)}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) d\mathbf{r}_A d\mathbf{r}_B = \langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle \quad (118)$$

ここで、 δ_{AB} はKroneckerのデルタである。式(117)、(118)を組合せ、次式を得る。

$$\begin{aligned} &\int f_{AB}^{(2)}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) d\mathbf{r}_A d\mathbf{r}_B \\ &\quad - \int f_A^{(1)}(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r}_A \int f_B^{(1)}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r}_B \\ &= \langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \delta_{AB} - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle \end{aligned} \quad (119)$$

この式の左辺を動径分布関数 $g(r)$ で書きかえると次式になる。

$$\begin{aligned} &\rho_A \rho_B \int [g_{AB}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) - 1] d\mathbf{r}_A d\mathbf{r}_B \\ &= \langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \delta_{AB} - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle \end{aligned} \quad (120)$$

ρ_i は数密度($\rho_i = \langle N_i \rangle / V$)である。 $r = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$ を用い、式(120)は次式に変形される。

$$\begin{aligned} &\frac{\langle N_A \rangle}{V} \cdot \frac{\langle N_B \rangle}{V} \cdot V \int_0^\infty [g_{AB}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \\ &= \langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \delta_{AB} - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle \end{aligned} \quad (121)$$

$$G_{AB} = V \left[\frac{\langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle}{\langle N_A \rangle \langle N_B \rangle} - \frac{\delta_{AB}}{\langle N_B \rangle} \right] \quad (122)$$

ここで、 $G_{ij} \equiv \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr$ と置いた。 G_{ij}

をKirkwood-Buffのパラメータと呼ぶ。式(122)よりわかるように G_{ij} は同種成分また異種成分の相関を表わしている。次に G_{ij} と熱力学関数を結びつける。

式(116)を μ_B で微分すると次式となる。

$$\begin{aligned} &kT \left(\frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial \mu_B} \right)_{T, V, \mu_A} = \Xi^{-1} \sum_{N_A, N_B} N_A N_B \\ &\quad \times Z(T, V, N_i) \exp[\beta(N_A \mu_A + N_B \mu_B)] \\ &\quad - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle \\ &= \langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle \end{aligned} \quad (123)$$

同様にして、 $\langle N_B \rangle$ を μ_A で微分しても式(123)を得る。

$$\begin{aligned} &kT \left(\frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial \mu_B} \right)_{T, V, \mu_A} = kT \left(\frac{\partial \langle N_B \rangle}{\partial \mu_A} \right)_{T, V, \mu_B} \\ &= \langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle \end{aligned} \quad (124)$$

式(122)を変形し、 $\langle N_i \rangle / V = \rho_i$ とし、式(124)と組合せると次式を得る。

$$\begin{aligned} &B_{AB} \equiv \rho_A \rho_B G_{AB} + \rho_A \delta_{AB} = \frac{1}{V} (\langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle) \\ &= \frac{kT}{V} \left(\frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial \mu_B} \right)_{T, V, \mu_A} = kT \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \mu_B} \right)_{T, \mu_A} \end{aligned} \quad (125)$$

また、 B_{AB} を行列要素とする行列 B は次式で表わされる。

$$|B| = \begin{vmatrix} \rho_A + \rho_A^2 G_{AA} & \rho_A \rho_B G_{AB} \\ \rho_A \rho_B G_{AB} & \rho_B + \rho_B^2 G_{BB} \end{vmatrix} \\ = \rho_A \rho_B [1 + \rho_A G_{AA} + \rho_B G_{BB} \\ + \rho_A \rho_B (G_{AA} G_{BB} - G_{AB}^2)] \\ = \rho_A \rho_B \zeta \quad (126)$$

次の3つの熱力学的関係を用いて、式(130)を求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, V, \langle N_A \rangle} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, P, \langle N_A \rangle} \\ + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_{T, \langle N_B \rangle} \left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, V, \langle N_A \rangle} \quad (127)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, V, \langle N_A \rangle} \left(\frac{\partial \langle N_B \rangle}{\partial V}\right)_{T, P, \langle N_A \rangle} \\ \times \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N} = -\frac{V \kappa_T}{V_B} \left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, V, \langle N_A \rangle} \\ = -1 \quad (128)$$

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, P, \langle N_A \rangle} \quad (129)$$

$$\mu_{AB} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, P, \langle N_A \rangle} \\ = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \langle N_B \rangle}\right)_{T, V, \langle N_A \rangle} - \frac{V_A V_B}{V \kappa_T} \quad (130)$$

ここで、第一項と B_{AB} の関係は次の通りである。

$$A_{\alpha\beta} \equiv \frac{V}{kT} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle}\right)_{T, V, N_\alpha} = B^{\alpha\beta} / |B| \quad (131)$$

ここで、 $B^{\alpha\beta}$ は行列 B の行列要素 $B_{\alpha\beta}$ の余因子である($\alpha=A, B; \beta=A, B$)。

$$B^{BB} \equiv \rho_A^2 G_{AA} + \rho_A, \quad B^{AA} \equiv \rho_B^2 G_{BB} + \rho_B \\ B^{AB} = B^{BA} = -\rho_A \rho_B G_{AB}$$

Gibbs-Duhemの関係式から次式が書ける。

$$\left. \begin{aligned} \rho_A \mu_{AA} + \rho_B \mu_{AB} &= 0 \\ \rho_B \mu_{BB} + \rho_A \mu_{AB} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (132)$$

更に次式の関係がある。

$$\rho_A V_A + \rho_B V_B = 1 \quad (133)$$

式(130)～式(133)を用いて、熱力学量 $\kappa_T, V_A, V_B, \mu_{\alpha\beta}$ がKirkwood-Buffのパラメータ $G_{\alpha\beta}$ と関係づけられる。

$$\kappa_T = \zeta / kT \eta \quad (134)$$

$$\left. \begin{aligned} V_A &= [1 + \rho_B (G_{BB} - G_{AB})] / \eta \\ V_B &= [1 + \rho_A (G_{AA} - G_{AB})] / \eta \end{aligned} \right\} \quad (135)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_{AA} &= \rho_B kT / \rho_A V \eta \\ \mu_{BB} &= \rho_A kT / \rho_B V \eta \\ \mu_{AB} &= \mu_{BA} = -kT / V \eta \end{aligned} \right\} \quad (136)$$

ここで、 $\eta = \rho_A + \rho_B + \rho_A \rho_B (G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB})$ である。

成分Aの化学ポテンシャルのモル分率 x_A による微分は次式のように求まる。

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \rho_A}\right)_{T, P} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial x_A}\right)_{T, P} \\ = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \rho_A}\right)_{T, P} \cdot (N_A + N_B) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial N_A}\right)_{T, P, N} \\ = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \rho_A}\right)_{T, P} \cdot (N_A + N_B) \left[\frac{1 - \rho_A V_A}{V}\right] \\ = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \rho_A}\right)_{T, P} \rho \cdot \rho_B V_B \quad (137)$$

式(137)、(135)より次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{T, P} = \frac{kT \rho_B \rho}{\rho_A \eta} \\ = kT \left(\frac{1}{x_A} - \frac{\rho_B \Delta_{AB}}{1 + \rho_B x_A \Delta_{AB}}\right) \quad (138)$$

ここで、 $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \rho_A}\right)_{T, P}$ と Δ_{AB} として次式を用いた。

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \rho_A}\right)_{T, P} = kT / \rho_A (1 + \rho_A G_{AA} - \rho_A G_{AB}) \\ \Delta_{AB} = G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB}$$

このようにKirkwood-Buffの溶液理論は部分モル体積 V_i 、圧縮率 κ_T 、化学ポテンシャル μ_i の濃度依存性より G_{ij} を求めることができ、 G_{ij} がRDFと直結しているので、巨視的な熱力学的性質と微視的な構造とを結びつける役割をしている。この理論は分子の形状に関係なく成立し、RDFのみが式の中に入り、ポテンシャルの加成性を仮定する必要がない。

Ben-Naimは水+アルコール系について、実験から求まる熱力学量より G_{ij} パラメータを求めた²⁸⁾。その結果 G_{ij} の濃度依存性がLennard-Jones型分子系に比べ非常に複雑な挙動をするを見出し、それが溶液構造をよく反映していることを示した。藤山らは四塩化炭素+メタノール、+エタノール、+1-プロパノール溶液について光散乱測定と V_i および圧縮率の測定より、Ben-Naimの方法に従って G_{ij} パラメータを計算している²⁹⁾。その結果をFig.3に示す。図から明らかなように“濃度ゆらぎ”の極大は溶液中のアルコール分子同士の相関が急激に増加するためであり、 G^E や H^E の濃度依存性の異常が異種分子間の相互作用によるものでないことも明らかになった。最近、この理論的取扱いが種々の溶液系に適用されるようになったが、まだまだ系統的な研究は少なく、これから盛んにこの取扱いが利用されるだろう³⁰⁾。 G_{ij} パラメータは上述のように実験的に求めるが、一方、分子間ポテンシャルを理論的に求めたり、モデルを仮定して求め、RDFを計算し、 G_{ij} パラメータを求める正統的な方法も行われている³¹⁾。

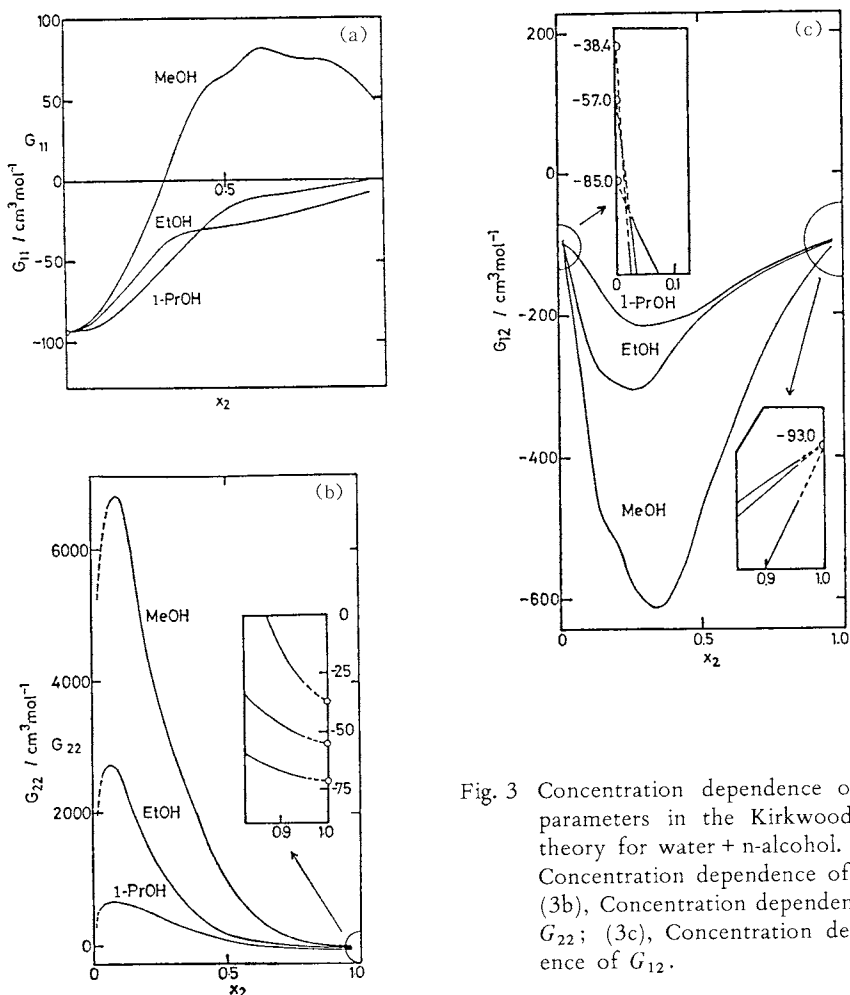


Fig. 3 Concentration dependence of G_{ij} parameters in the Kirkwood-Buff theory for water + n-alcohol. (3a), Concentration dependence of G_{11} , (3b), Concentration dependence of G_{22} ; (3c), Concentration dependence of G_{12} .

文 献

- 1) J. D. van der Waals, *Z. Phys. Chem.* **5**, 133 (1890).
- 2) 例えば, E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford, 1952.
- 3) J. A. Barker, *J. Chem. Phys.* **20**, 1526 (1952).
- 4) H. V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewicz, *J. chim. phys.* **68**, 922, 935 (1971).
- 5) S. Murakami, G. C. Benson, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 74 (1973).
- 6) M. Oba, S. Murakami, R. Fujishiro, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 407 (1977).
- 7) H. Fujiwara, N. Yoshida, T. Ikenoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1970 (1975), P. Asarsson, F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.* **72**, 2710 (1968), J. Bougard, R. Jadot, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 1185 (1975), E. E. Tucker, S. D. Christian, *J. Phys. Chem.* **79**, 2484 (1975).
- 8) H. V. Kehiaian, *International Science and Technology Press*, Guilford, Surrey, UK (1979).
- 9) G. M. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 127 (1964).
- 10) D. S. Adams, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **21**, 116 (1975).
- 11) K. Tochigi, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Japan* **9**, 267 (1976).
- 12) A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **21**, 1086 (1975), J. Gmehling, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21**, 118 (1982).
- 13) 例えば, T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Publ. Co., Inc. Reading, Mass. (1960).
- 14) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1833 (1965).
- 15) K. N. Marsh, *Pure and Appl. Chem.* **55**, 467 (1983).

- 16) R. L. Scott, D. V. Fenby, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **20**, 111 (1969), D. Patterson, G. Delmas, *Discussion Faraday Soc.* **66**, 321 (1970).
- 17) I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Publ. Co. Amsterdam (1957).
- 18) G. C. Benson, S. Murakami, V. T. Lam, Jaswant Singh, *Can. J. Chem.* **48**, 211 (1970).
- 19) 塩濱裕一, 小川英生, 藤原一朗, 村上幸夫, 第21回熱測定討論会, 札幌 (1985).
- 20) 例えば, M. B. Ewing, K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 863 (1977), R. P. Tomlins, K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 651 (1977).
- 21) 例えば, M. D. Croucher, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70**, 1479 (1974), P. Tancrede, P. Bothorel, P. de st. Romain, D. Patterson, *ibid.* **73**, 15 (1977), P. de st. Romain, H. Tra Van, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **75**, 1700 (1979), M. D. Croucher, D. Patterson, *J. Solution Chem.* **8**, 573 (1979).
- 22) E. Wilhelm, A. Ingless, J.-P. E. Glolier, H. V. Kehiaian, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **82**, 384 (1978).
- 23) J. Winnick, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **11**, 209 (1972), *ibid.* **12**, 203 (1973).
- 24) 村上幸夫, 藤代亮一, 熱測定 **4**, 96 (1977), K. Tamura, S. Murakami, R. Fujishiro, *Netsusokutei* **8**, 52 (1981).
- 25) 例えば, J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquid*, Academic Press Inc (London) Ltd., London (1976), 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹, 液体の構造と性質, 岩波書店 (1976).
- 26) J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.* **133**, 895 (1964), N. W. Ashcroft, D. C. Langreth, *Phys. Rev.* **156**, 685 (1967), J. L. Lebowitz, J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* **41**, 133 (1964), G. J. Throop, R. J. Bearman, *J. Chem. Phys.* **42**, 2838 (1965), *ibid.* **44**, 1423 (1966), M. Oba, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 9 (1985).
- 27) J. G. Kirkwood, F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951), A. Ben-Naim, *Water and Aqueous Solutions*, Plenum Press, N.Y. (1974).
- 28) A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **67**, 4884 (1977).
- 29) T. Kato, T. Fujiyama, H. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 3368 (1982).
- 30) 例えば, M. C. A. Donkersloot, *J. Solution Chem.* **8**, 293 (1979), K. J. Patil, *J. Solution Chem.* **10**, 315 (1981), E. Matteoli, L. Lepori, *J. Chem. Phys.* **80**, 2856 (1984), K. Tamura, S. Murakami, *J. Solution Chem.* to be published.
- 31) K. Kojima, T. Kato, H. Nomura, *J. Solution Chem.* **13**, 151 (1984).