

発表題目	2成分系の相互溶解度曲線のモデル計算への excel の利用		
発表者 (所属)	浜渦 允紘 (沼津高専)		
連絡先	〒410-8501 沼津市大岡3600 沼津高専物質工学科 TEL 0559-26-5857 FAX 0559-26-5850 e-mail hamazu@cab.numazu-ct.ac.jp		
キーワード	Partially miscible liquids, Model calculation, Chemical potential, Use of excel		
開発意図 適用分野 期待効果 特徴など	相平衡が成り立つとき、各相中の注目している成分の化学ポテンシャルが等しくなることを、Hildebrand のモデル溶液について、excel を用いて目で見えるようにする。		
環境	適応機種名	表計算ソフト excel が使えるもの	
	OS名	表計算ソフト excel が使えるもの	
	ソース言語	Visual Basic は使用しなくてよい	
	周辺機器	特に必要なし	
流通形態 (右のいずれかにをつけてください)	・化学ソフトウェア学会の無償利用ソフトとする ・ 独自に頒布する ・ ソフトハウス、出版社等から市販 ・ ソフトの頒布は行わない その他 ・未定	具体的方法	

## 1. 目的

我々は、物理化学の学生実験で水とフェノールの 2 成分系の相互溶解度曲線を測定させてきたが、こ

の実験では「てこの関係」、「上部臨界温度」等の理解を目的としてきた。しかし、2つの溶液がどのような時均一に混合し、どのような時 2つの相に分離するか、という本質的な問題になかなか踏み込めなかった。1998年に Logan はこの問題を Hildebrand のモデル溶液について取り扱い、混合の自由エネルギーを 1つの成分のモル分率に対してプロットした時、その曲線が共通接線を持ち、混合の自由エネルギー曲線がこの共通接線の上にくるとき、2相に分離することを示し、温度を変えてこの共通接線の座標(組成)を読みとり、これから溶解度曲線を作成した。

しかし、Logan の論文では 2つの相が相平衡にあるとき、すなわち、2相に分離したとき、2相中の化学ポテンシャルが等しくなっていることは直接には示されていない。相平衡にあるとき、同じ成分の化学ポテンシャルが等しいことは、相平衡を議論するときの最も基本的原理なので、これを直接見ることができるよう、我々は表計算ソフト excel を用いて工夫したので報告する。

## 2. 方法

我々は、混合の自由エネルギーについて Logan と同じ次式を用いることにする。

$$G(x) = x(1-x)[A + B(1-2x)] + RT [xL_n(x) + (1-x)L_n(1-x)] \quad (1)$$

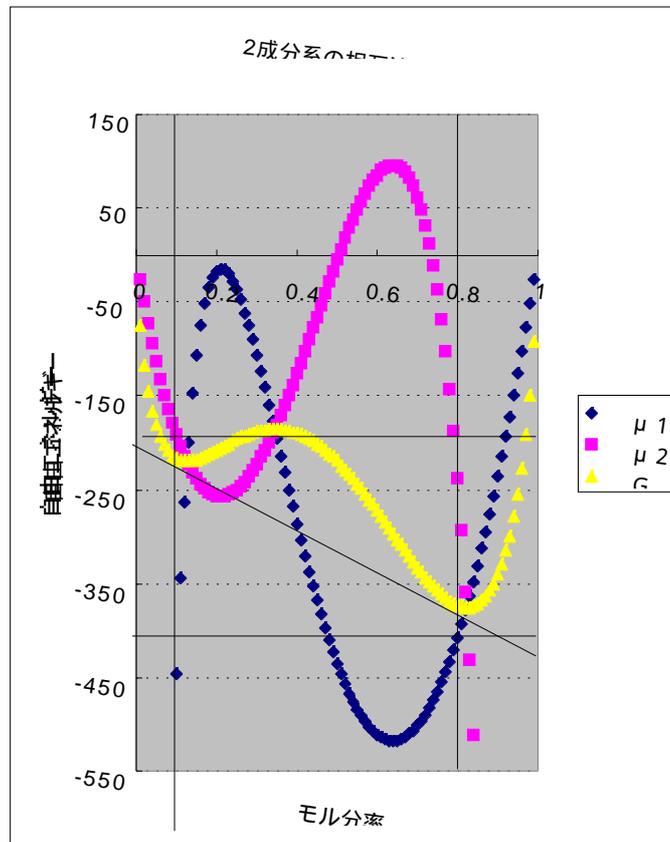
この式で  $x$  は成分 1 のモル分率、 $T$  は温度、 $R$  は気体定数である。我々は、各成分の化学ポテンシャルを見たいので公式を用いてそれらを求めたところ次のようになった。

$$\mu_1 = \mu_1^0 + (1-x)^2 [A + B(1-4x)] + RT L_n(x) \quad (2)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + x^2[A + B(3 - 4x)] + RT \ln(1 - x) \quad (3)$$

(1) (2) (3) 式を  $A = 6450 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $B = 860 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $T = 318 \text{ K}$  の場合について excel で計算し、結果を図示すると下図のようになった。

上図で  $G$  vs  $x$  の曲線に共通接線を引いた時の、左側の座標を  $x$ 、右側の座標を  $y$  とすると、まさに



この条件で2つの相間で平衡が成り立っているので次式が成り立つ。

$$\mu_1(x) = \mu_1(y) \quad , \quad \mu_2(x) = \mu_2(y) \quad , \quad \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (4)$$

このことは、上図から読み取れる。つまり、化学ポテンシャルが等しくなっていることを目で確かめることができる。さらに、我々は(4)式の連立方程式を数値的に解くため、Newton法でexcelを用いて解いたが、グラフよりかなり良い初期値が読み取れるので、たいがい2 - 3回繰り返すと解は収束した。

### 3. 結果および考察

我々は、平衡条件(4)式が成立していることを上図のようにグラフで観察だけでなく、系の温度を変えて、数値的に解いて、このモデル溶液の溶解度曲線を作成した。これらのすべての作業をexcelの1つのシート上で行った。この作業は簡単なので学生は実験を行った後、データ整理をしながらこのようなモデル計算をし、実験についての理解を深めることが期待できる。

### 4. 文献

S.R.Logan : J.Chem.Educ.75(1998)No.3,342.