

臨界定数による分極率の推算法

米澤節子*, 荒井康彦*

Prediction of Polarizability using Critical Properties

Setsuko YONEZAWA† and Yasuhiko ARAI†

An empirical method has been proposed to predict the polarizability of non-polar and polar compounds using the critical properties. Several rare gases, hydrocarbons, inorganic gases, halogenated compounds, and oxygenated compounds were studied. A linear relationship is found between their polarizability volumes and the ratios of critical temperatures and critical pressures except for a few compounds.

Key Words : polarizability, polarizability volume, critical temperature, critical pressures, prediction

1. 緒言

分子1と分子2の間に作用するポテンシャルエネルギーは、一般に次式で与えられる¹⁾。

$$\phi_{12} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \right) \quad (1)$$

ここで、 μ は双極子モーメント、 α は分極率、 I はイオン化ポテンシャルであり、 r は分子間距離である。なお、 ϵ_0 は真空の誘電率である。式(1)の右辺()内の第2, 第3項が誘起力によるものであり、第4項は分散力による寄与である。式(1)を適用する際、双極子モーメント、分極率およびイオン化ポテンシャルの値が必要となるが、ここでは分極率の簡単な推算法を提案する。

2. 分極率

電場 E によって誘起される双極子モーメント(誘起双極子 μ^{ind})は、 E に比例することが知られている。

$$\mu^{\text{ind}} = \alpha E \quad (2)$$

この比例係数 α が分極率である。また、 α を $4\pi\epsilon_0$ で割ると体積の次元を有するため、分極率体積(Polarizability Volume)と呼ばれている¹⁾。

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (3)$$

3. 分極率体積の推算

式(3)に示される分極率は体積の次元を有するため、分子の体積と関係があることが予想される。しかしながら、分極率

と分子体積のパラメータとの関係を種々の物質について検討し、推算法を提案した例はみあたらない。そこで、この両者の関係を調べてみた。まず、参考書^{1)~3)}より分極率体積の値を収集、整理するとTable 1のようになる。分子の大きさを評価するパラメータは種々あるが、ここでは、分子量と比較的入手が容易な臨界定数を用いることを試みた。臨界定数の値^{3) 4)}については、同じTable 1にまとめてある。

3.1 分極率体積と分子量の関係

分子の大きさは分子量に比例すると考えられるので、この両者の関係をプロットしたのが、Figure 1である。同属体のグループでは直線関係が見られるが、一つの直線関係を得ることは困難である。

3.2 分極率体積と臨界体積の関係

臨界体積は体積の次元を有するので、分極率体積と相関があることが考えられる。そこで、Table 1の値を用いて、両者の関係をプロットしたのがFigure 2である。良好な直線関係を有するが、若干の偏倚が見られる。

3.3 分極率体積と T_c/p_c の関係

上述のように分極率体積と臨界体積の間にはほぼ直線関係が認められるが、やや偏倚が大きい。これは、臨界体積の測定が困難で、データの精度にも問題があると考えられる。ところで、臨界点においては、次式が成立する。

$$v_c = Z_c \frac{RT_c}{p_c} \quad (4)$$

ここで Z_c は臨界圧縮因子であるが、物質の種類にあまり依存しないことが知られている。また R は気体定数であることを考慮すると、 T_c/p_c は分子の大きさを反映していると考えられる。そこで、 v_c より測定精度の高い T_c および p_c データ(T_c/p_c)を用いて、分極率体積との関係を調べてみた。その結果がFigure 3である。臨界体積をパラメータにした場合より、良好な直線関係が得られている。なお、直線関係よりやや大きく偏倚しているのは、 CS_2 、 HI 、 CH_3OH 、 HF および HCN である。

平成15年9月29日受付;平成15年12月3日受理

*九州大学大学院工学研究院 化学工学部門

〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1

†Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,

6-10-1 Hakozaiki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581, JAPAN

E-mail: arai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

Table 1 Physical properties polarizability volumes of several compounds

Substance	Molecular weight	T_c [K]	p_c [MPa]	v_c [cm ³ ·mol ⁻¹]	T_c/p_c [K·MPa ⁻¹]	Polarizability Volume ×10 ²⁴ [cm ³]
(a) Rare Gases						
(1) He	4	5.19	0.227	57	22.86	0.21
(2) Ne	20	44.4	2.76	42	16.09	0.39
(3) Ar	40	150.87	4.898	75	30.80	1.63
(4) Kr	84	209.41	5.5	91	38.07	2.48
(5) Xe	131	289.77	5.841	118	49.61	4.01
(b) Hydrocarbons						
(6) CH ₄	16	190.56	4.599	98.6	41.44	2.60
(7) CH≡CH	26	308.3	6.138	112.2	50.23	3.33
(8) CH ₂ =CH ₂	28	282.34	5.041	131.1	56.01	4.26
(9) C ₂ H ₆	30	305.32	4.872	145.5	62.67	4.43
(10) Cyclopropane	42	398	5.54	162	71.84	5.64
(11) C ₃ H ₈	44	369.83	4.248	200	87.06	6.31
(12) Benzene	78	562.05	4.895	256	114.82	10.4
(c) Inorganic gases						
(13) H ₂	2	32.97	1.293	65	25.50	0.79
(14) N ₂	28	126.21	3.39	90	37.23	1.77
(15) O ₂	32	154.59	5.043	73	30.65	1.60
(16) Cl ₂	71	416.9	7.991	123	52.17	4.61
(17) H ₂ S	34	373.2	8.94	99	41.74	3.78
(18) HCN	27	456.7	5.39	139	84.73	2.59
(19) NH ₃	17	405.5	11.35	72	35.73	2.23
(20) (CN) ₂	52	400	5.98	200	66.89	5.01
(21) CS ₂	76	552	7.9	173	69.87	8.74
(d) Halides						
(22) HF	20	461	6.48	69	71.14	2.46
(23) HBr	81	363.2	8.55	110	42.48	3.61
(24) HI	128	424	8.31	135	51.02	5.42
(25) HCl	36.45	324.7	8.31	81	39.07	2.63
(26) CH ₃ Cl	50	416.25	6.679	139	62.32	4.56
(27) CH ₂ Cl ₂	85	510	6.1	—	83.61	6.48
(28) CHCl ₃	119	536.4	5.47	239	98.06	8.23
(29) CCl ₄	154	556.6	4.516	276	123.25	10.5
(e) Oxygenated compounds						
(30) H ₂ O	18	647.14	22.06	56	29.34	1.47
(31) CO	28	132.91	3.499	93	37.99	1.97
(32) N ₂ O	44	309.57	7.255	97	42.67	3.00
(33) CO ₂	44	304.13	7.375	94	41.24	2.63
(34) SO ₂	64	430.8	7.884	122	54.64	3.72
(35) CH ₃ OH	32	512.5	8.084	117	63.40	3.23

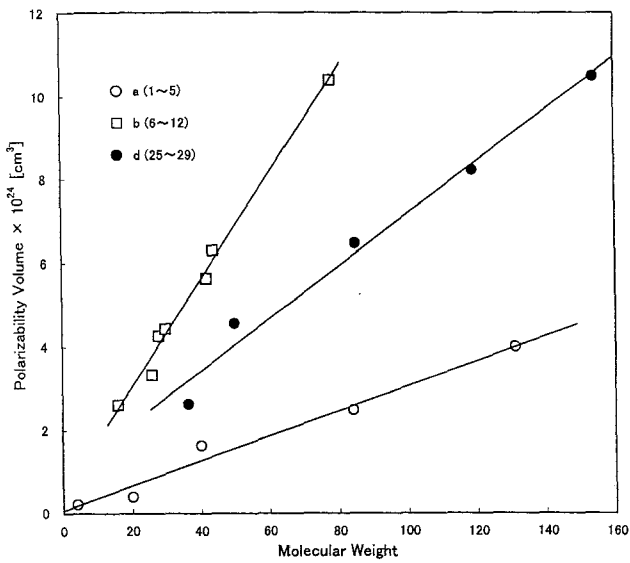


Figure 1 Relationship between polarizability volume and molecular weight

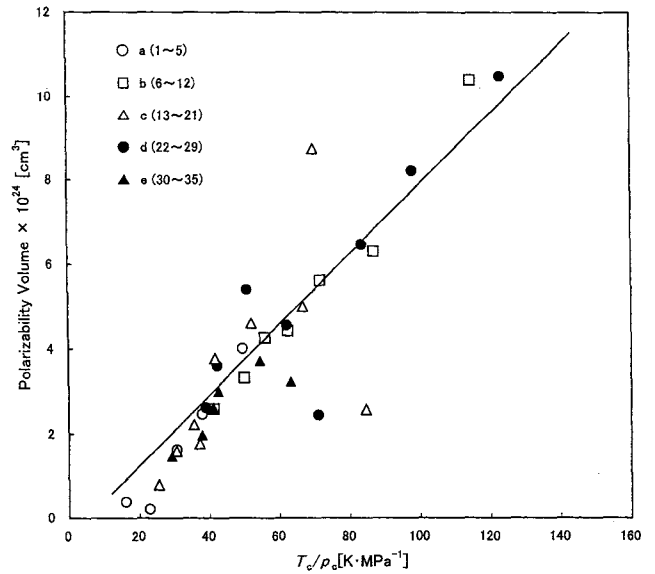


Figure 3 Relationship between polarizability volume and T_c/p_c

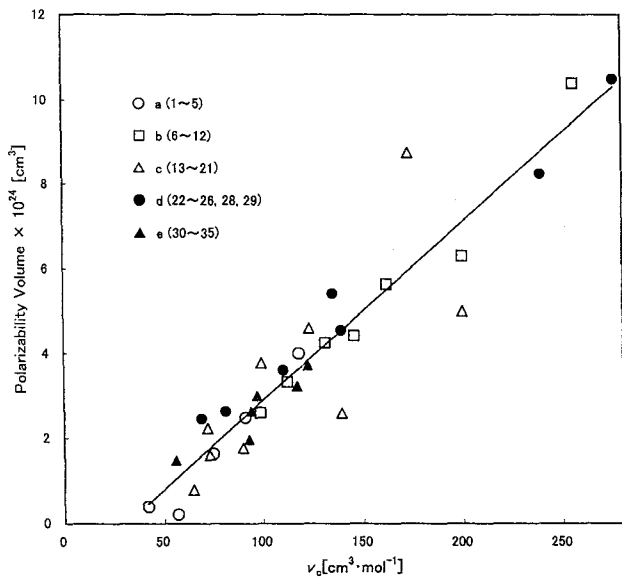


Figure 2 Relationship between polarizability volume and critical volume

4. 結言

分子間相互作用その他の計算に必要とされる分極率体積の簡易推算法を提案した。臨界定数 T_c および p_c より得られる T_c/p_c と分極率体積はほぼ良好な直線関係にあるので、これらの臨界定数値より分極率を推定することができる。

文献

- 1) 千原 秀昭, 江口 太郎, 齋藤 一弥訳 (2000): “マッカーリ, サイモン物理化学(下) - 分子論的アプローチ”, 697, 東京化学同人
- 2) 上野 實, 大島 広行, 阿部 正彦, 金元 哲夫, 築山 光一, 湯浅 真監訳 (2000): “ベムラバリ物理化学Ⅲ 化学反応速度論と統計熱力学”, 1000, 丸善
- 3) 日本化学会編 (1993): “化学便覧基礎編改訂4版”, II-520, II-106, 丸善
- 4) D. R. Lide Ed. (2001): “CRC Handbook of Chemistry and Physics 82nd Ed”, 6-48~6-55, CRC Press