

Antoine定数の高度利用

2007.9.19

山本 博志

Question 1

Antoine の蒸気圧式を知っている。

$$\log(P[\text{mmHg}])=A-B/(T[^\circ\text{C}]+C)$$

log, lnであったり
mmHg, kPaであったり
°C, Kであったりする

Question 2

Antoine 式は精度が低いのでさらに多定数の蒸気圧式に変わっていている。

Extended Antoine Equation

$$\log(P[\text{bar}]) = A - B / (T[\text{K}] + C - 273.15) + 0.43429X^n + EX^6 + FX^{12}$$
$$X: (T - t_0 - 273.15) / T_c$$

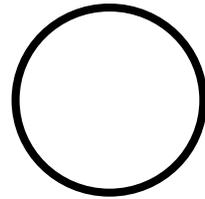
Wagner Equation

$$\ln P_{vp_r} = (a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6) / T_r \quad \tau = 1 - T_r$$

$$\log P = A + B/T + C \cdot \log T + DT + ET^2$$

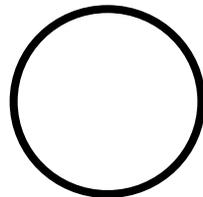
Question 3

Antoine の蒸気圧式は使える温度範囲が限られていてその範囲外では使えない。



Question 4

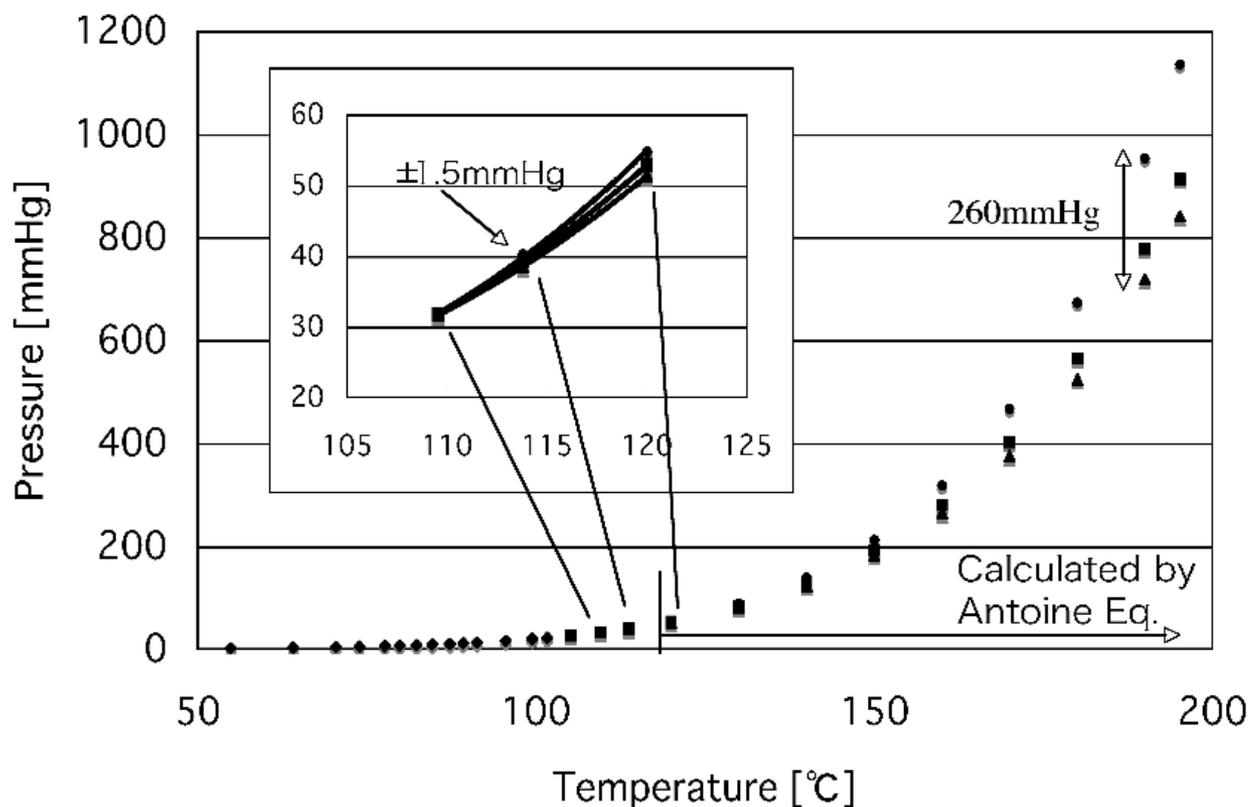
Antoine定数はデータソースによってまちまちである。



Antoine蒸気圧式は限られた範囲でしか使えない

n-octanolの低圧での蒸気圧の測定値：
115°Cのデータを±1.5mmHg増減させて
Antoine定数を計算してみる。

	Ant A	Ant B	Ant C
	8.06692	1969.21	190.404
-1.5mmHg	7.96091	1950.88	192.14
+1.5mmHg	9.21449	2629.6	231.723



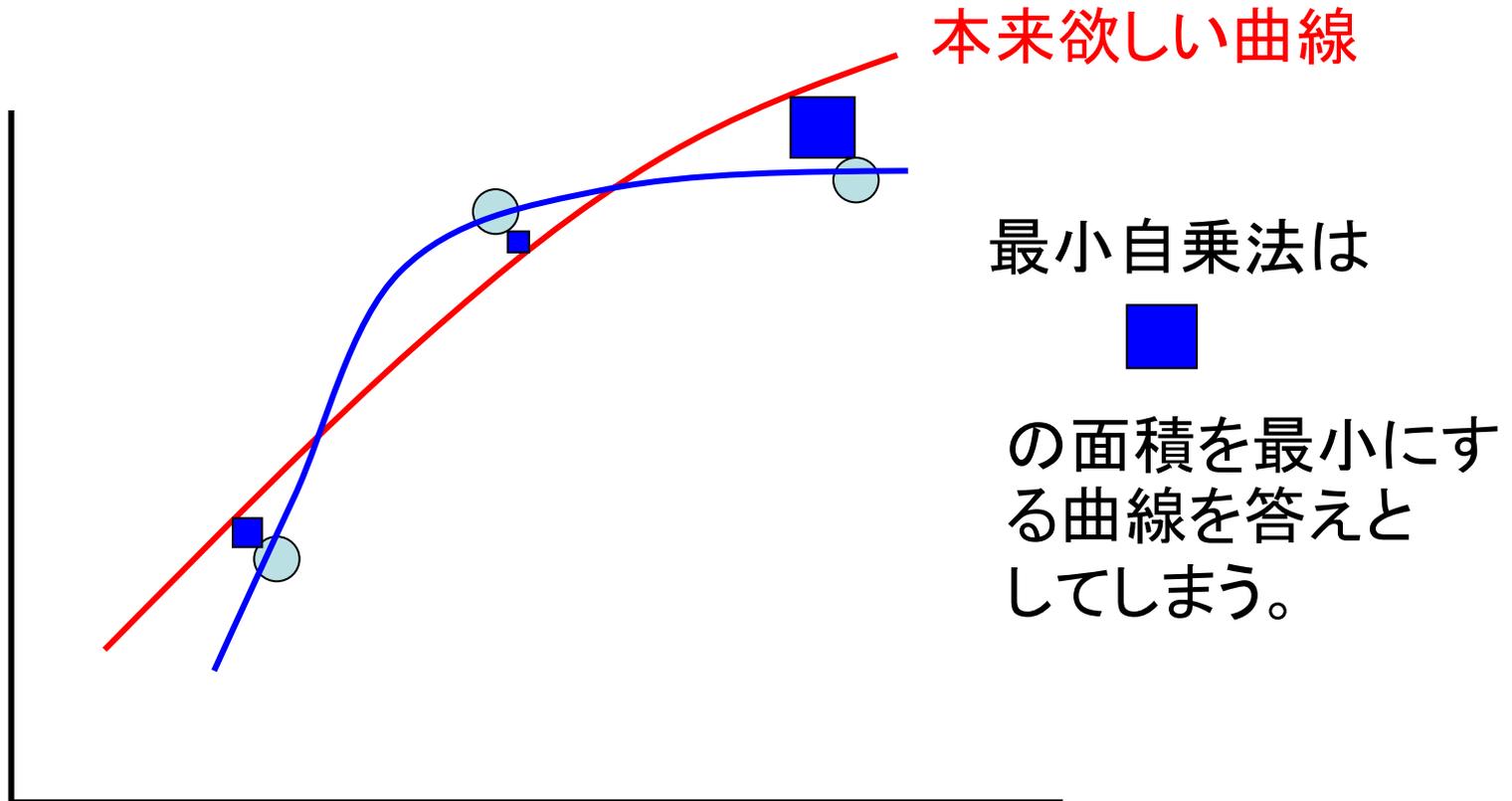
沸点では
260mmHg
の差となる。

限られた範囲で
しか使えない

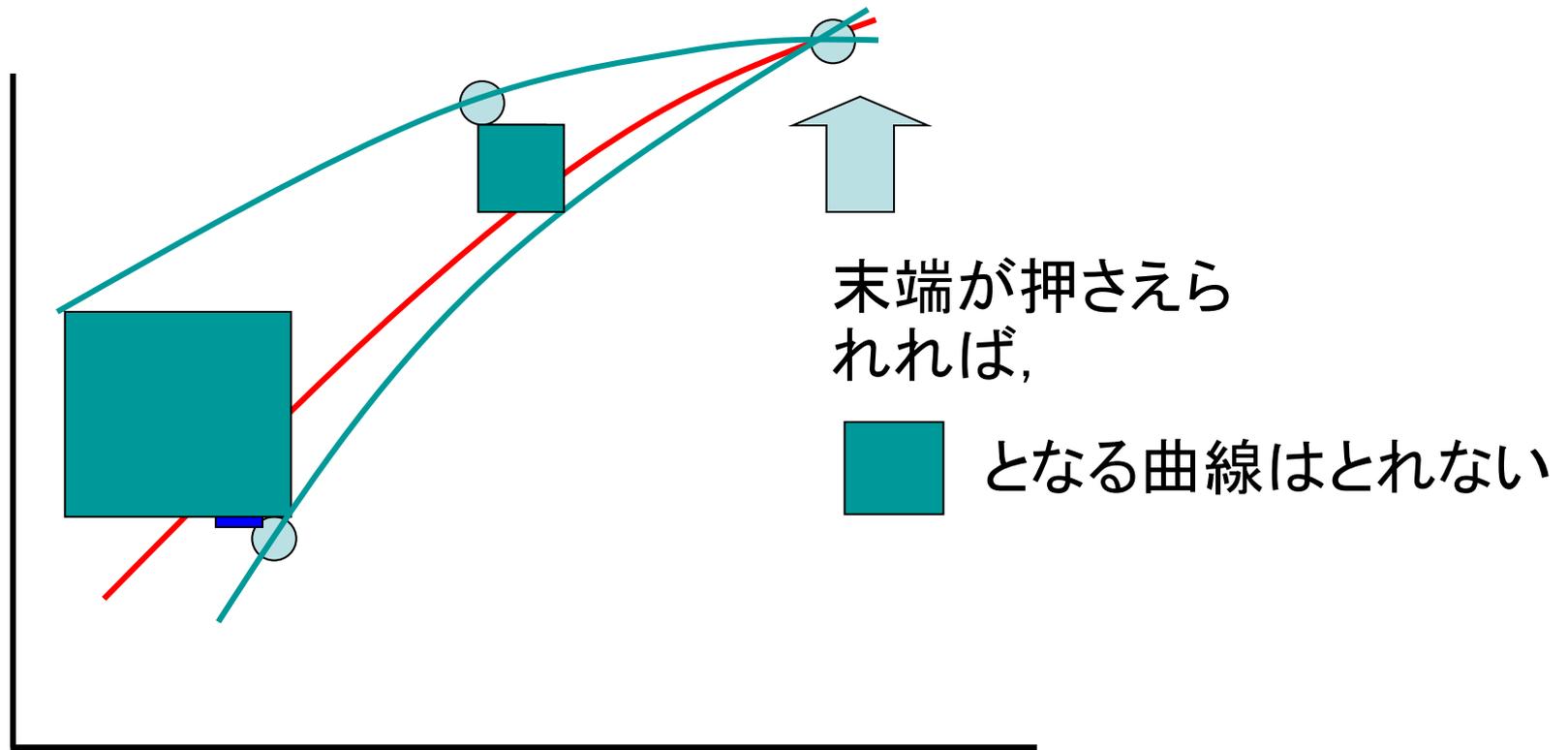
何故？

何故限られた範囲でしか使えないのか？

最小自乗法を使う事による本質的な欠点。



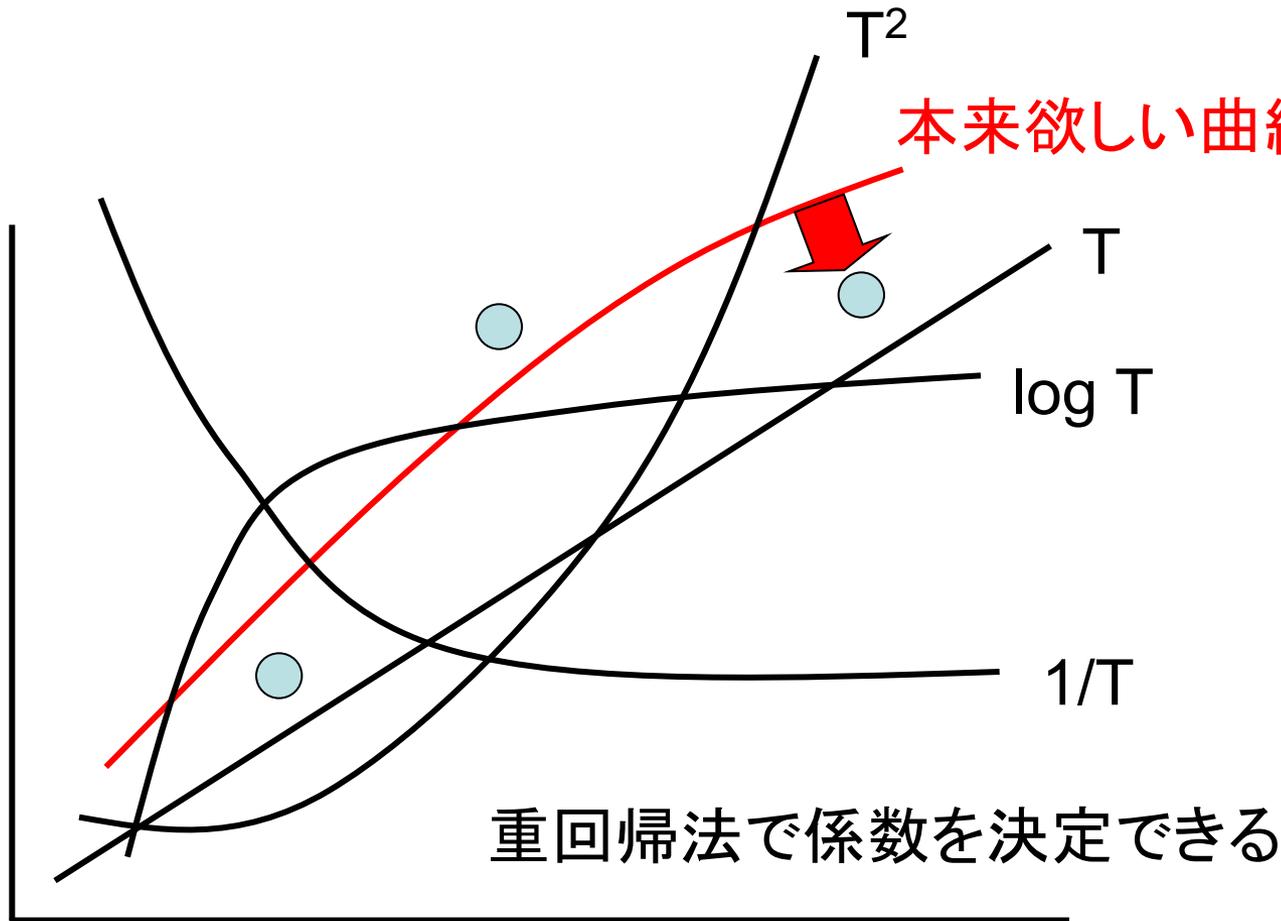
最小自乗法を使う限り，末端は重要



(修正) マルカート法を使った Antoine 定数の決定法は問題がある。

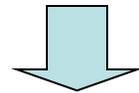
何故，多変数式へ移っていったっているか？

$$\log P = A + B/T + C \cdot \log T + DT + ET^2$$



多くの関数の
和で表現する為

端のデータ
を動かそう
とすると、



他のデータも動
かしすぎてしまう

解の安定性
が高まる

熱力学的な意味合いは薄れていく。

Antoine定数はデータソースによってまちまちである。

115°Cの蒸気圧が少しぶれただけでもAntoine定数は大きく変化する。

n-octanol マルカート法で決定

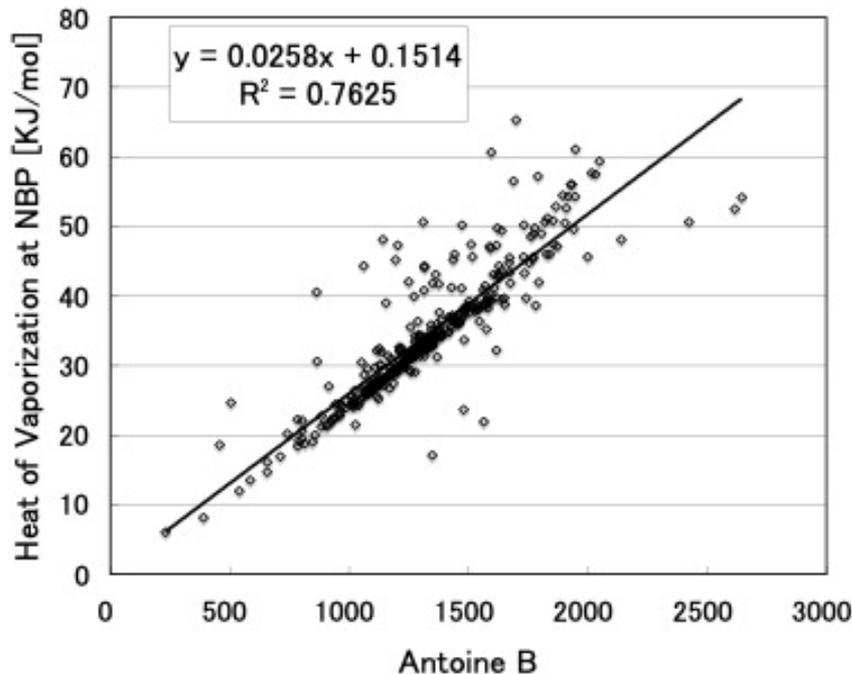
	Ant A	Ant B	Ant C
	8.06692	1969.21	190.404
-1.5mmHg	7.96091	1950.88	192.14
+1.5mmHg	9.21449	2629.6	231.723

測定者によってまちまちな値をデータ集に載せている。

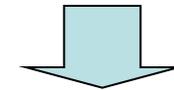
Clausius - Clapeyron式

$$\ln(P_{vp}) = A - B/T \quad B = \Delta H_v / R \Delta Z_v$$

ΔH_v : 蒸発潜熱, R : 気体定数, ΔZ_v : 圧縮係数の差
狭い範囲でBは温度によらず一定。

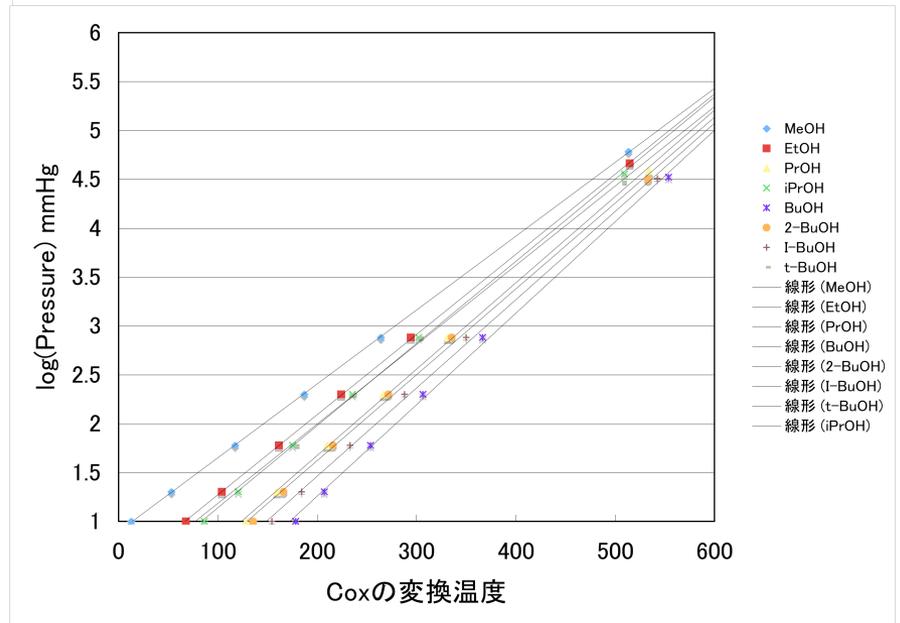
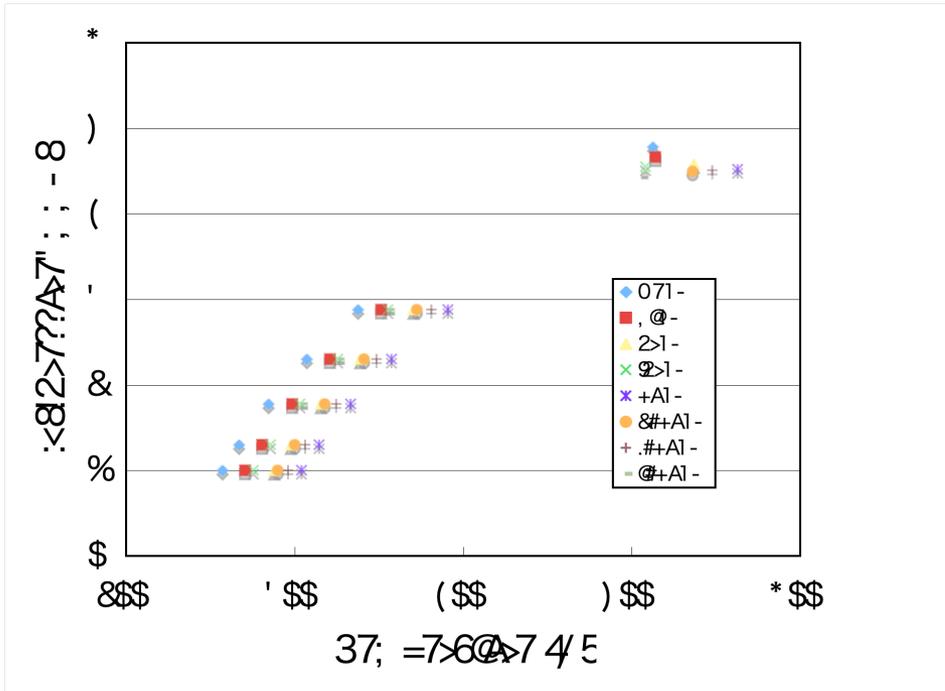


マルカート法は
誤差が小さくなる為なら
直線上でない所に
解を探索してしまう。



マルカート法は
熱力学的法則など
知った事じゃない。

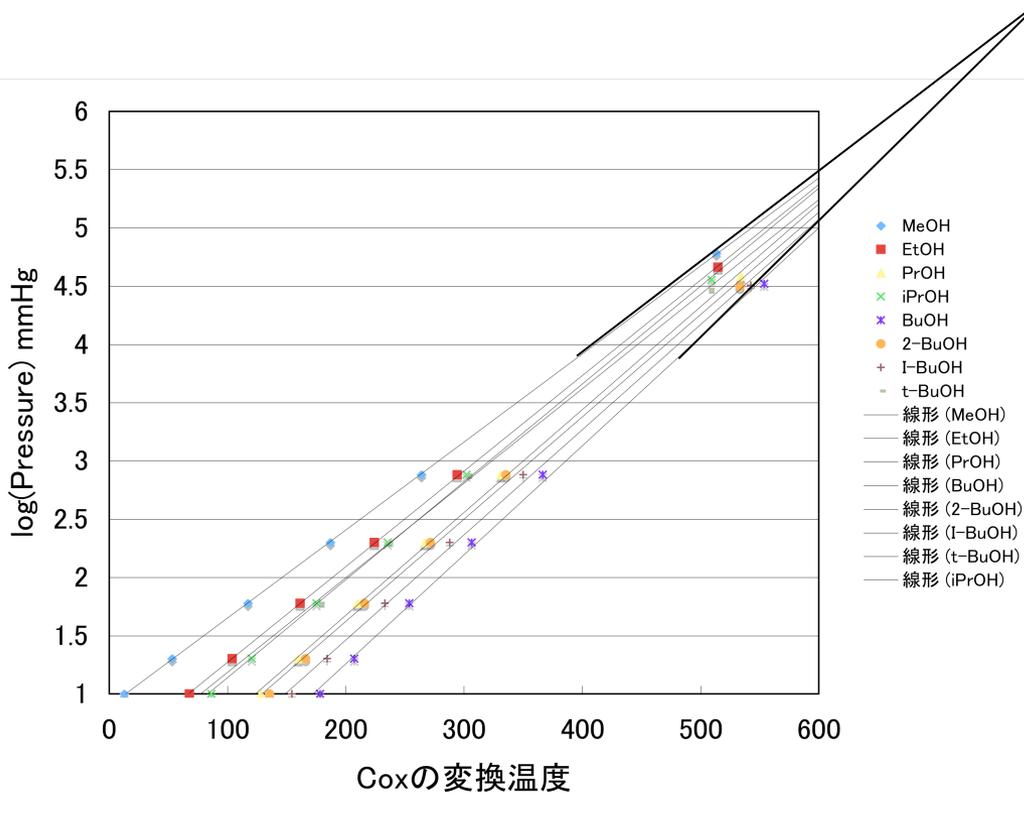
Cox-Antoine線図(1923年)



通常の蒸気圧-温度関係は曲線

Coxの変換温度を横軸に、縦軸に圧力を取り、化合物の蒸気圧をプロットすると蒸気圧-温度関係は直線になる。

Cox-Antoine線図



長所

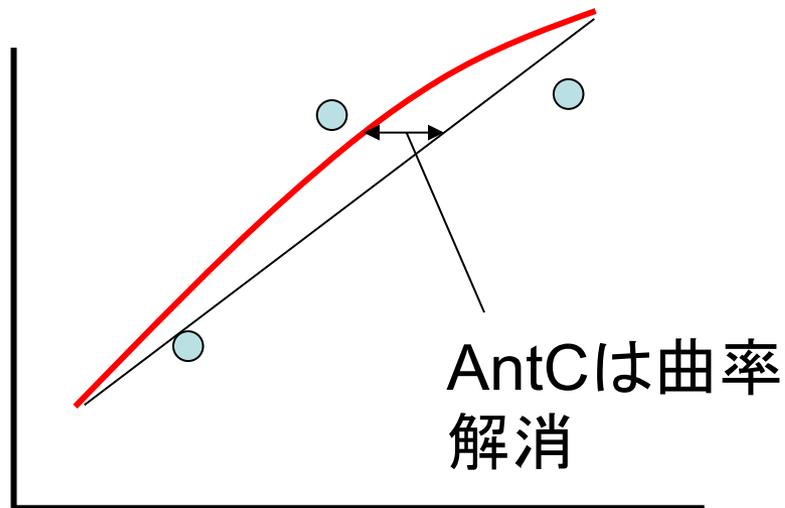
各蒸気圧は直線になる。
各直線は1点で交わる。
(Cox点)

短所

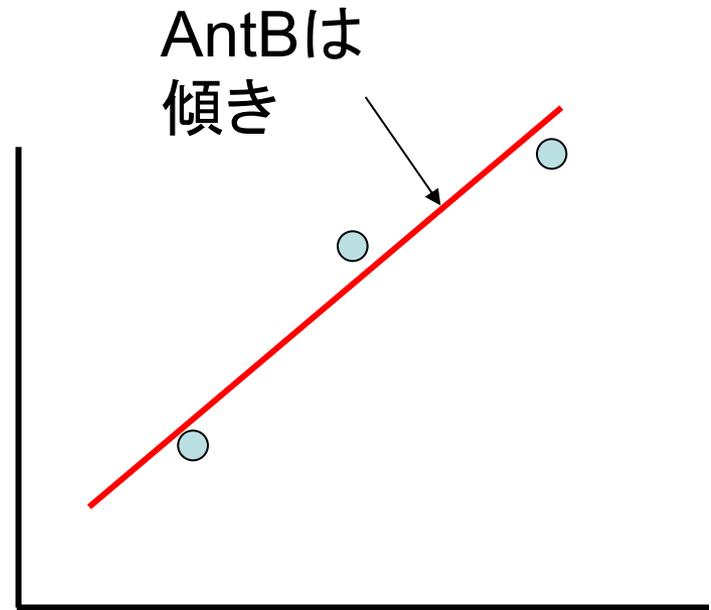
Cox変換温度はExcel
などのコンピュータで
の利用に向かない

Cox点と1点の蒸気圧(沸点, 760mmHg)があれば蒸気圧
曲線を得る事ができる。
沸点以上の高圧部分で精度が高い。

Antoine定数と線図



通常温度目盛り



Cox温度目盛り

- Cox点と沸点から傾きは計算 ➡ AntBは一つに定まる
- Cox温度目盛りで曲率は解消 ➡ AntCは一つに定まる
- 使える温度範囲はCox点から (沸点)測定温度まで ➡ 温度範囲は広範

Antoine蒸気圧式

Cox-Antoine(1923年)

最近のAntoine蒸気圧式

熱力学的意味合い

AntoineB:蒸発潜熱

AntoineC:曲率

熱力学意味合い->薄い

誤差が最小であれば良い

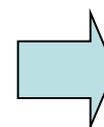
可使範囲:広範

可使範囲:測定範囲のみ

変数決定法;線図法

変数決定法:マルカート法

Antoine定数を系統的に、かつ、熱力学的に意味のある方法で決定し直す。



1900化合物
終了

Antoine定数の新規決定法

マルカート法の欠点

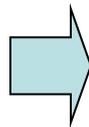
最小自乗法をとる事
による, 末端問題



遺伝的アルゴリズム法

誤差の絶対値を最小に
するアルゴリズムを採用

熱力学的意味合いを
無視してしまう。



探索の初期値を意味の
ある数値を採用する。

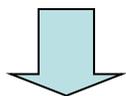
遺伝的アルゴリズム (GA)

適者生存の法則

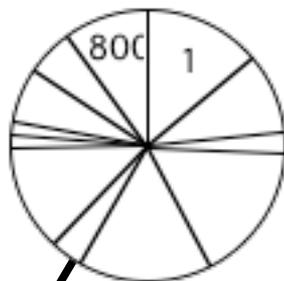
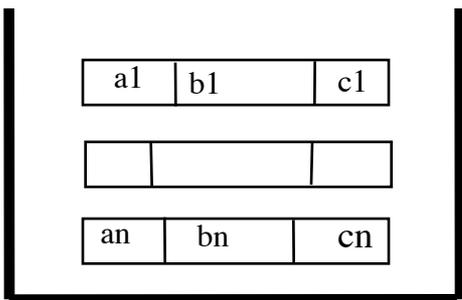
変数を遺伝子に見立てる



800組作る



遺伝子のプール



優秀な遺伝子ほど次世代に多く残るように操作する。

優秀な遺伝子はルーレットの面積が広い

選択

突然変異

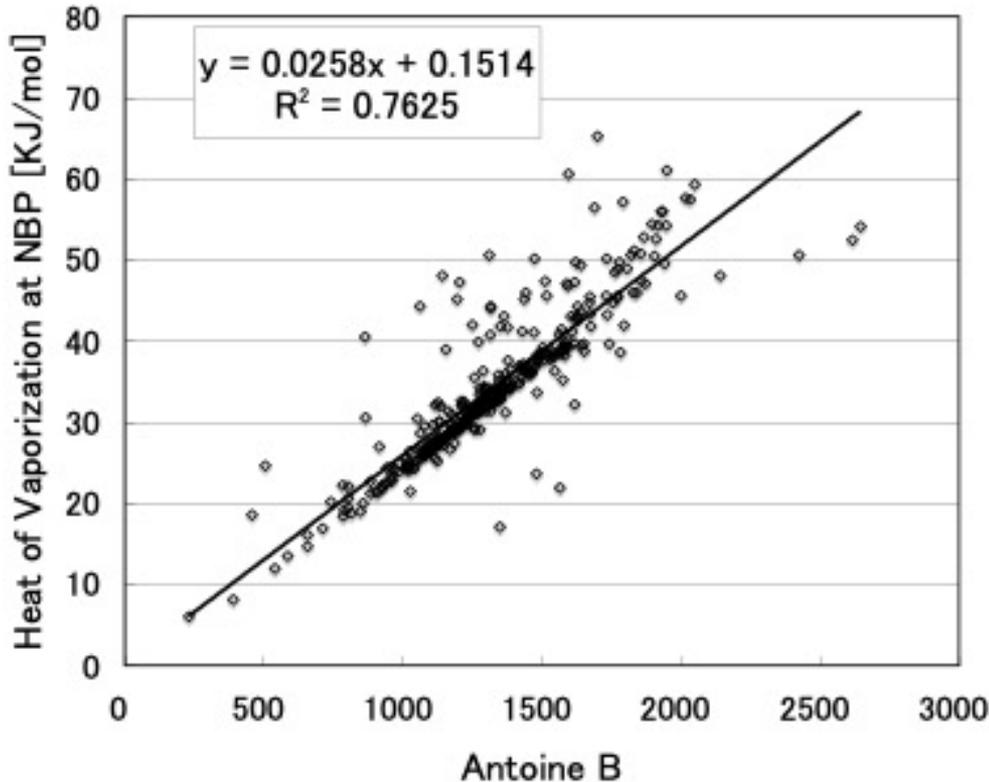
交叉

次世代の
遺伝子プール



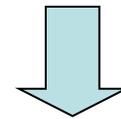
世代交代

初期値の工夫



Antoine Bは蒸発潜熱と相関がある。

任意構造の化合物の蒸発潜熱を予測するのは難しい。



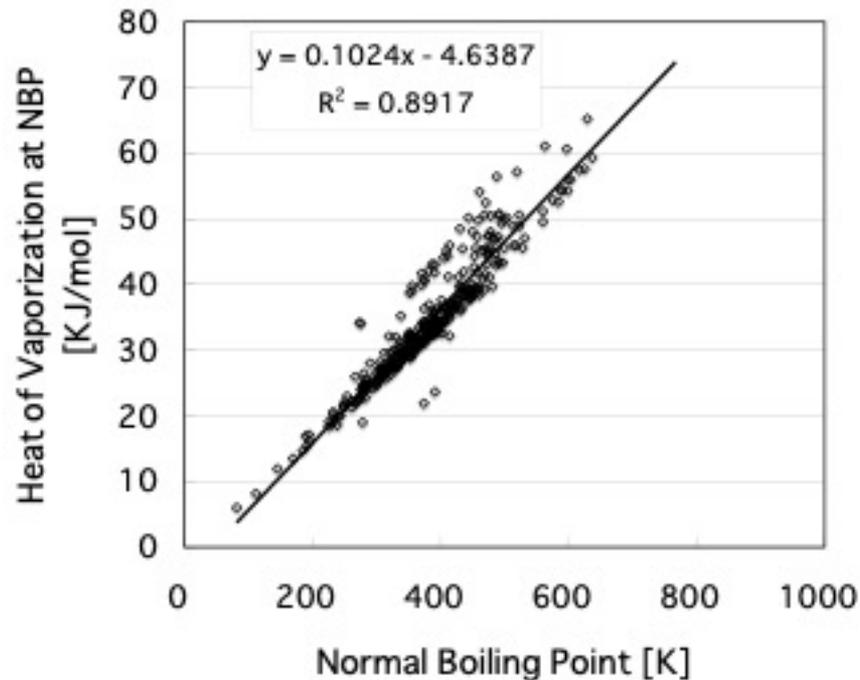
Troutonの通則

$$Hv_b/T_b = 21$$

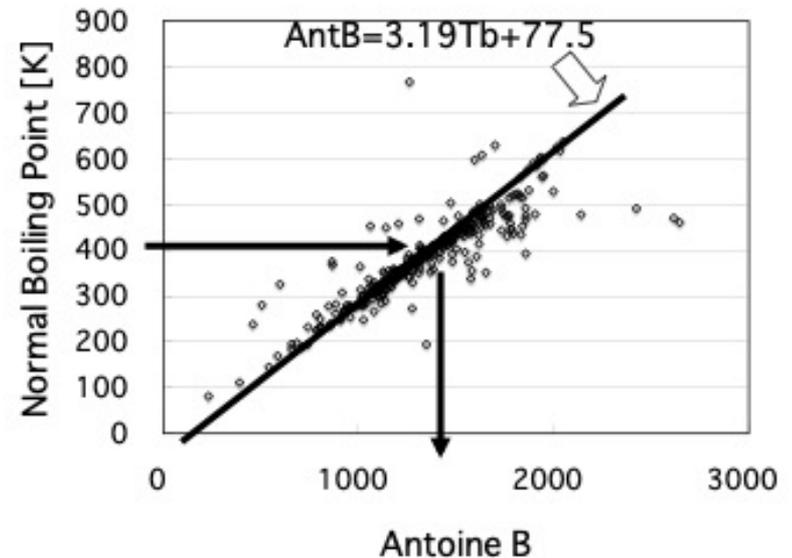
The properties of Gases & Liquidsのデータより

Troutonの通則

$$Hv_b/T_b = 21$$

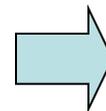


$$\text{Antoine } B \propto T_b$$



HvbとTbは比例関係

Antoine B \propto Hv_b \propto T_b



3.19*Tb+77.5をAntoine Bの初期値にする

Antoine C の初期値

佐藤一雄著
物性定数推算法

$$\text{Antoine C} = 240 - 0.20T_b$$

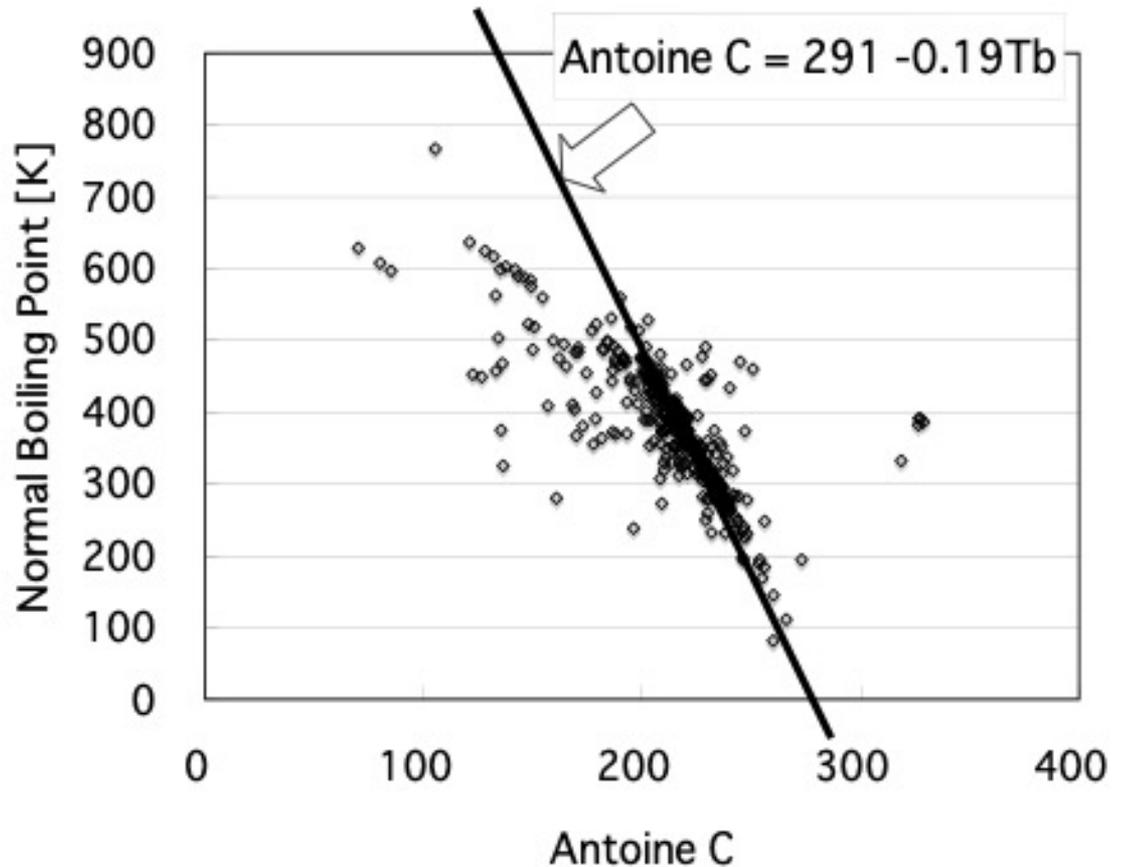
トンプソン&フィシュティンらの式

$$\text{Antoine C} = -18 + 0.19 * T_b$$



$$\text{Antoine C} = 291 - 0.19 T_b$$

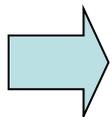
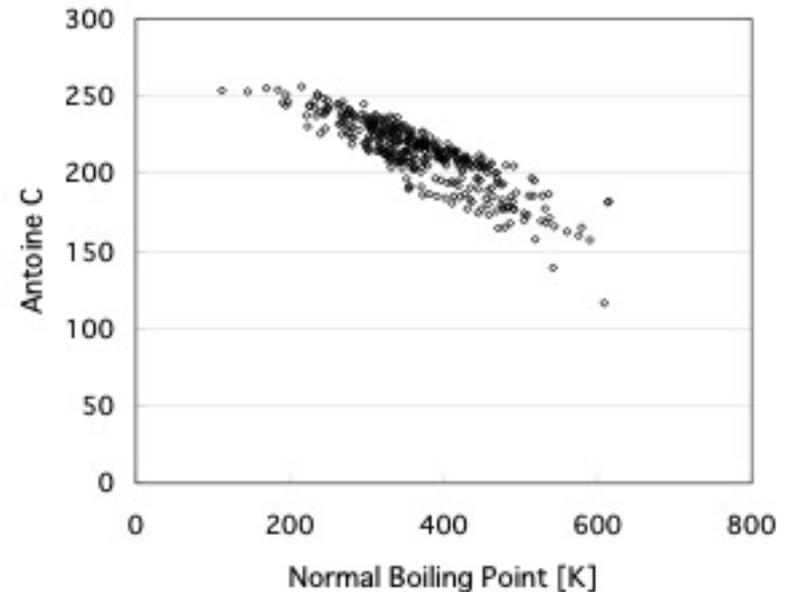
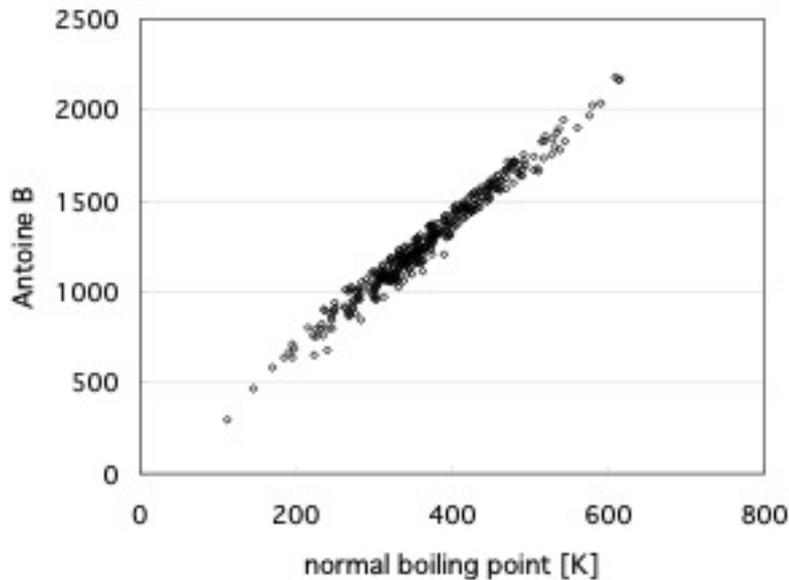
を初期値に使う



得られたAntoine定数

$$\text{Antoine B} = 3.19 \cdot T_b + 77.5$$
$$\text{Antoine C} = 291 - 0.19 T_b$$

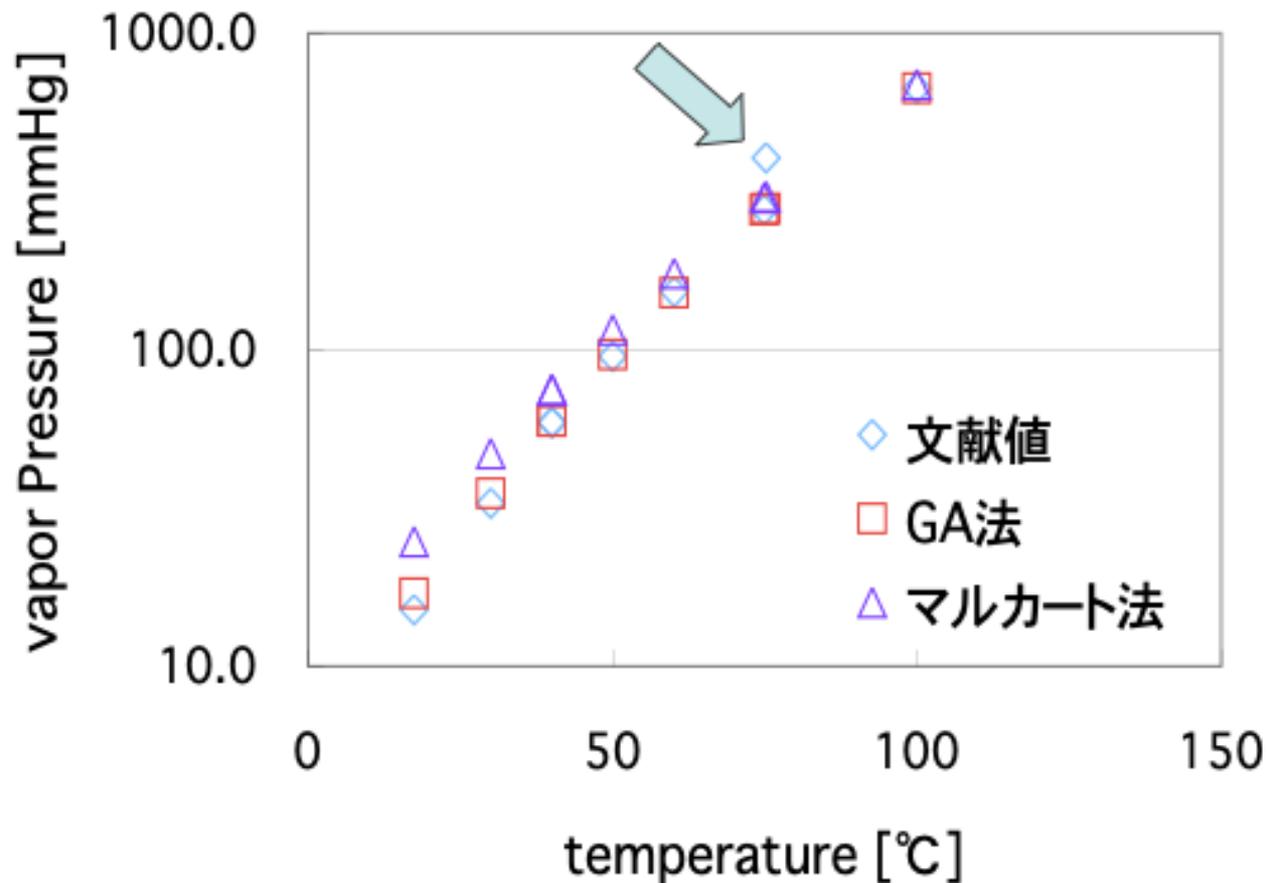
を初期値にして, 絶対値の誤差を
最小にするGA法による解の探索



非常に系統的な意味あるAntoine定数が得られた

異常値に対する耐性

文献に異常値があってもGA法はほとんど影響を受けないAntoine定数を探索する。



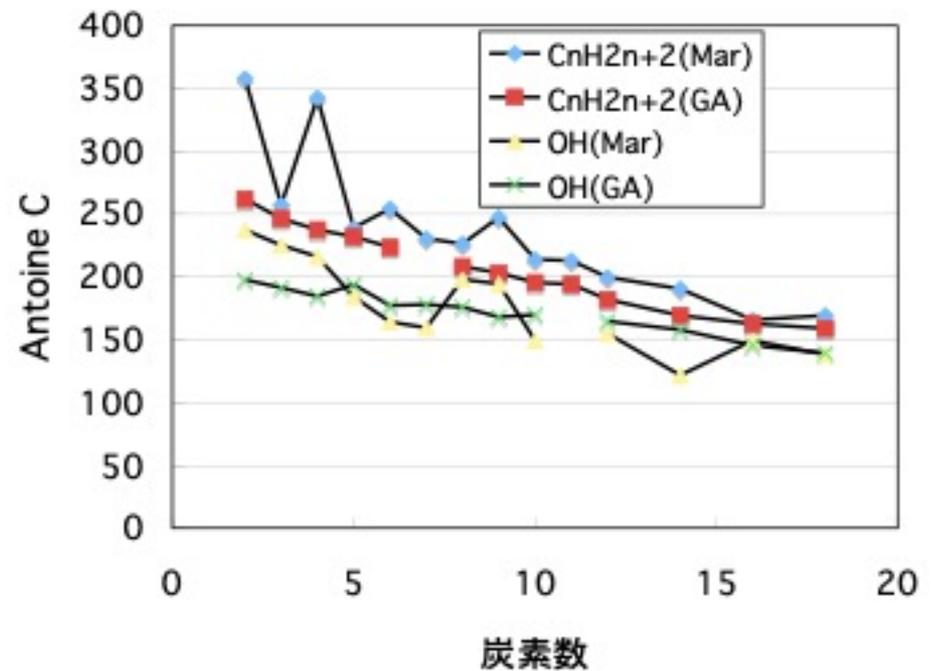
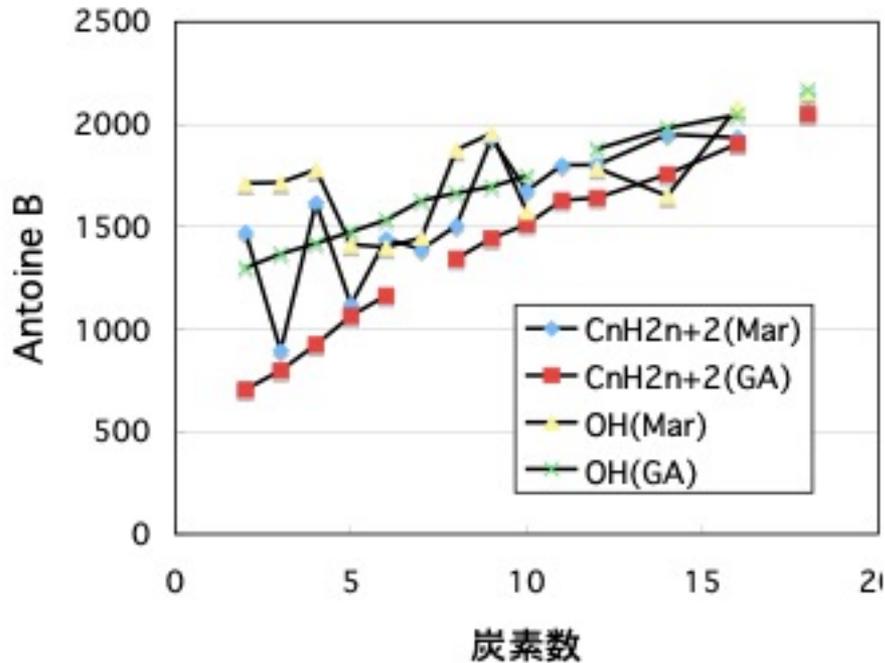
初期値工夫の有効性

A-Octanolの4つの文献値

No	Tmin	Tmax	n		AntA	AntB	AntC	Ave. lerror(mmHg)
1	54.88	113.81	17	GA	7.6	1713.2	171	0.019
				Marquardt	8.1	1969.2	190	0.029
2	78.9	195.3	12	GA	7.4	1679.5	175	1.404
				Marquardt	6.9	1323.9	138	0.182
3	113.274	206.123	19	GA	7.4	1664.4	176	2.042
				Marquardt	7.7	1875.3	198	2.8
4	229.05	280.85	10	GA	7.2	1629.1	183	1.997
				Marquardt	7.4	1847.0	211	3.825

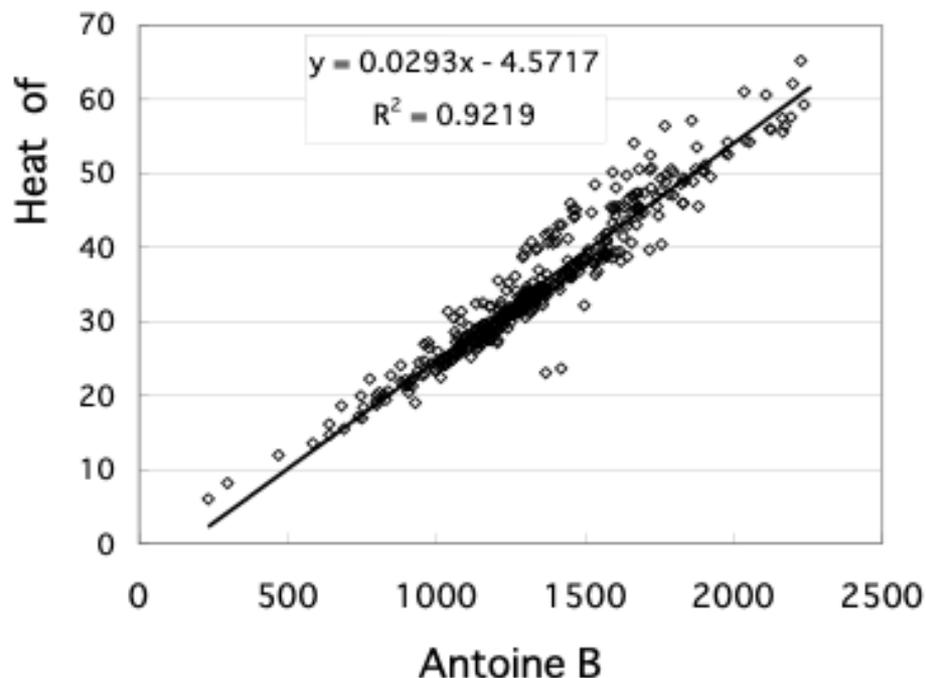
初期値を工夫したGA法はAntoine定数がほぼ一定平均誤差的にもマルカート法に遜色無い。

解の安定性



炭素数がのびる事の影響。Antoine B, Cの値は初期値を工夫し,GA法を採用する事により非常に安定になる。

Antoine定数に含まれる意味合い



アルコールなど
水素結合性の化合物
は直線の上にはずれる。

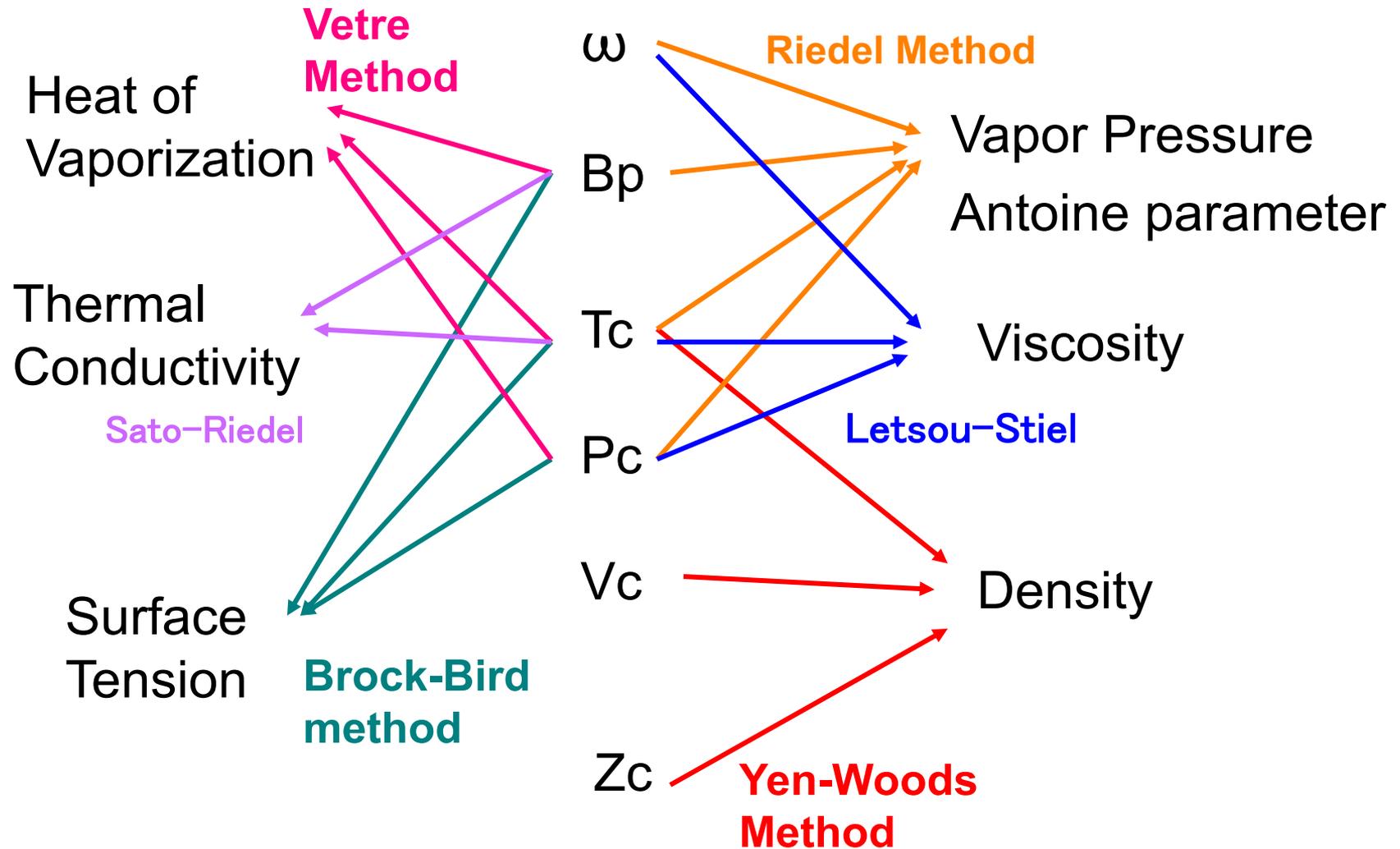
カルボン酸など
会合性の化合物
は直線の下にはずれる。

Antoine定数は初期値を工夫しGA法で求めた場合、水素結合や会合の情報まで含んだ有益で分子固有のパラメータになりうる。



物性推算に
高度利用

対応状態原理による物性推算



沸点と臨界定数は非常に重要！

Dipper801 データベース

1319 化合物

	Experimental data	Predicted data	Unknown source
Boiling point	1128	149	35
Critical Temperature	420	850	4
Critical Pressure	324	953	4
Critical Volume	269	1011	9

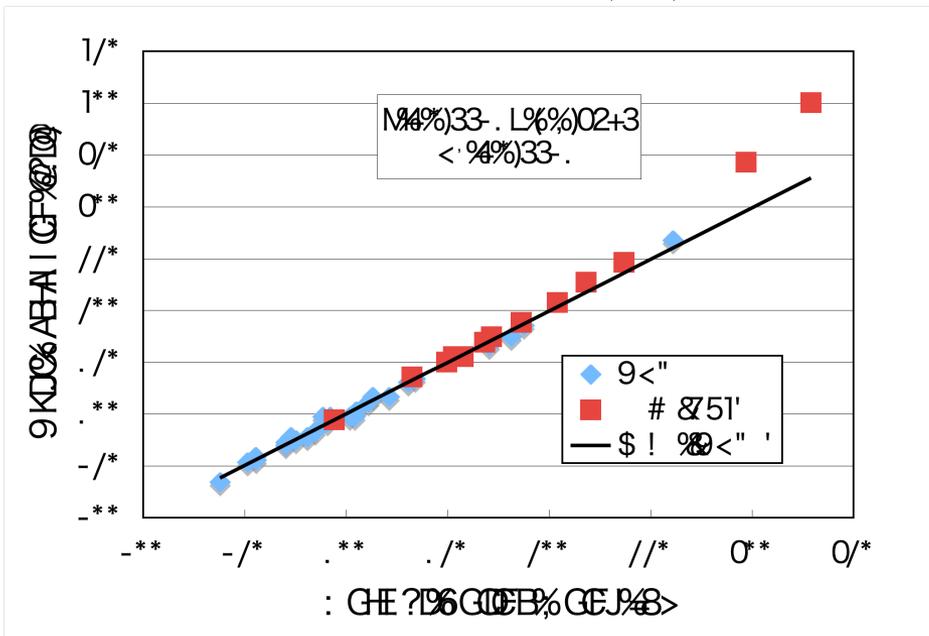
新しい臨界定数の実験値はほとんど増えない
高温高圧での測定
化合物の熱安定性

原子団寄与法の本質的問題点

例 アルコール化合物の沸点推算

炭素数1-7のアルコール化合物の沸点から推算式を構築

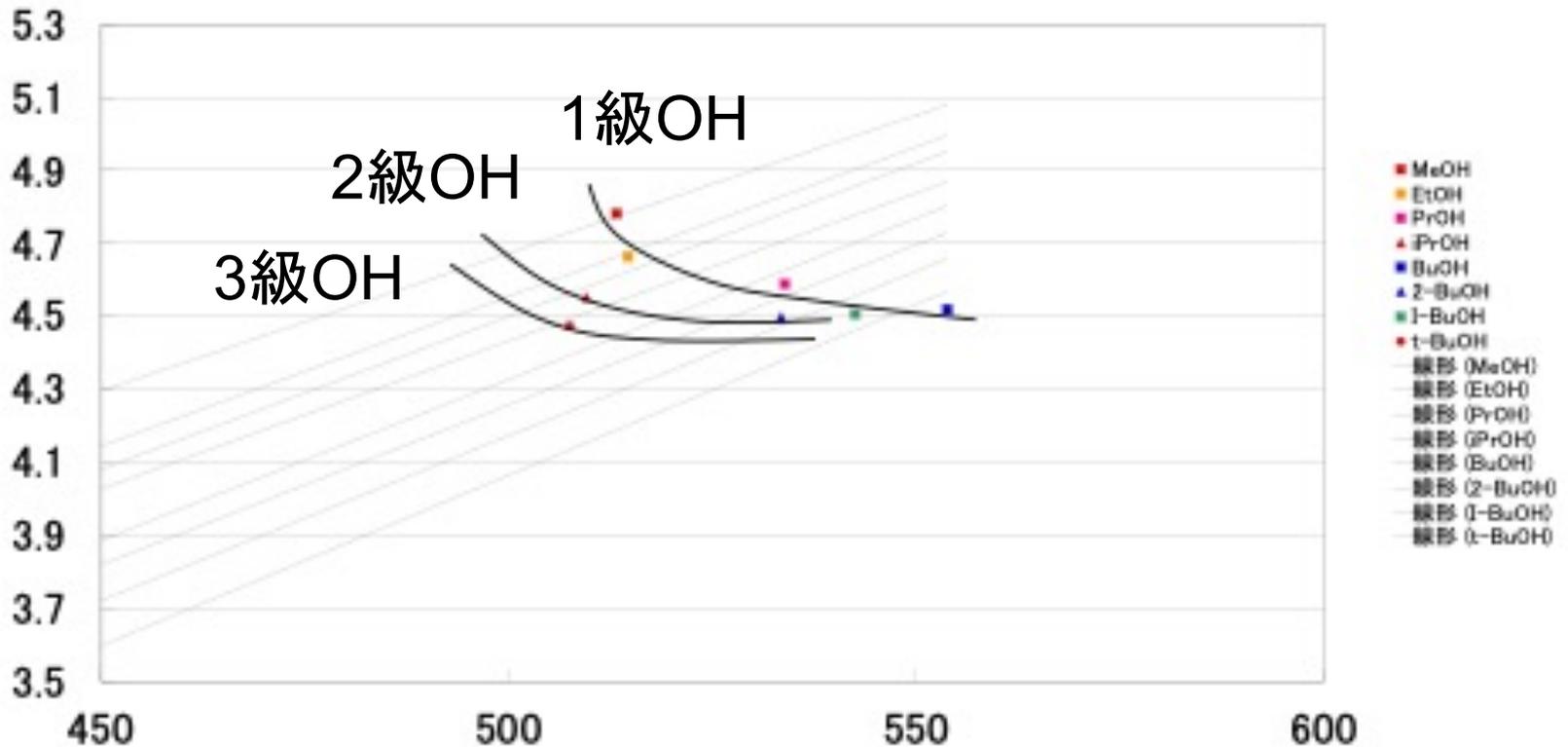
$$\begin{aligned}
 \text{BP} = & 15.83 \cdot \text{CH}_3 + 19.28 \cdot \text{CH}_2 + 8.64 \cdot \text{CH} - 10.24 \cdot \text{C} \\
 & + 8.33 \cdot \text{CH}_2 = +8.32 \cdot \text{CH} = \\
 & + 15.46 \cdot \text{CH}_2(\text{R}) + 3.10 \cdot \text{CH}(\text{R}) + 93.13 \cdot \text{OH} + 225.35
 \end{aligned}$$



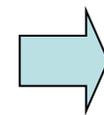
低分子で構築したパラメータを用いてC20のアルコールを推算すると70K以上もずれてしまう！

高沸点化合物は測定の困難さから実測値は増えない。

Cox-Antoine線図と臨界点



臨界点はCox-Antoine線図の上にある。
分子が大きくなると温度は高い方向へ
分子が球状になると温度は低い方向へ



Volume
Ovality で補正

新規な物性推算法：多項式展開法 Polynomial Expansion Method

$$P = C_0 + \sum_{i=1}^n C_i X_1^{\alpha_i} X_2^{\beta_i} \cdots X_n^{\phi_i}$$

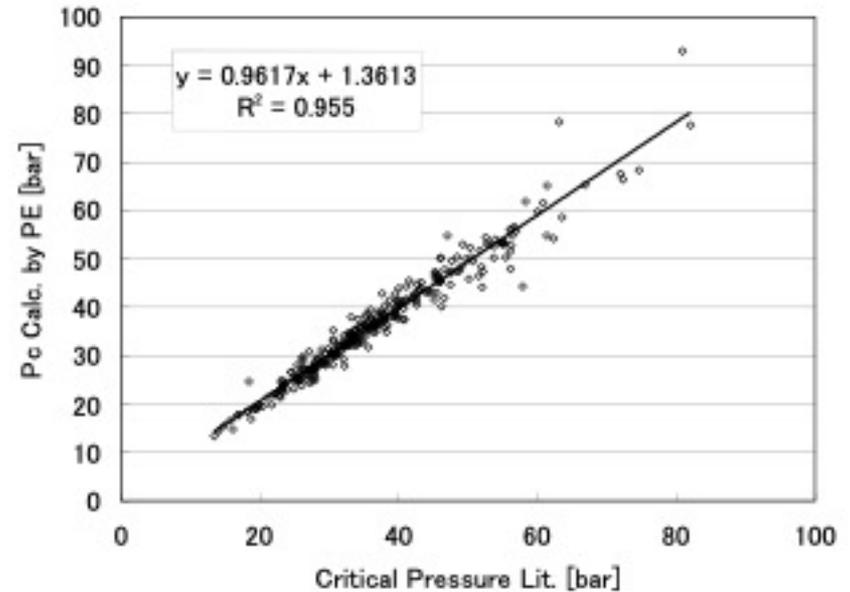
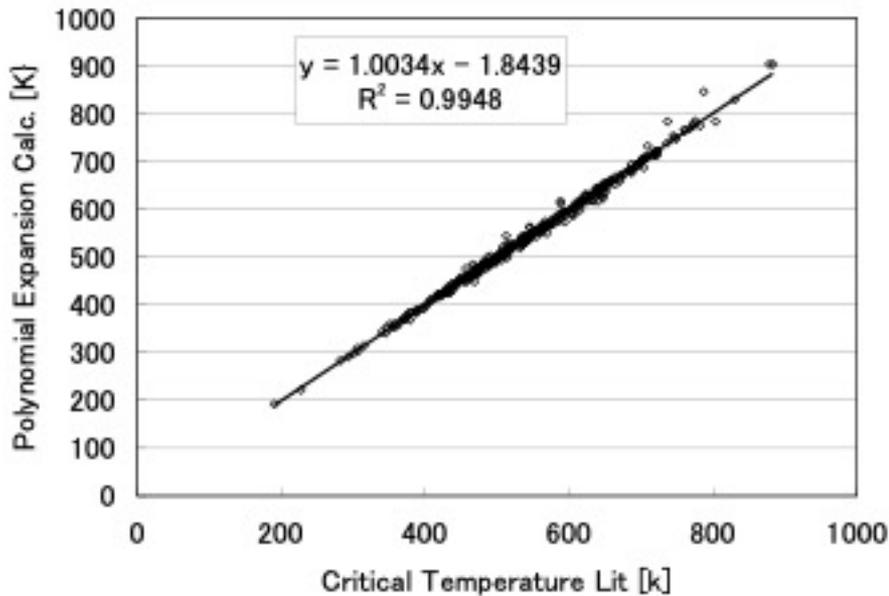
X_a, X_b, \dots, X_n : 識別子

Molecular descriptors: Antoine constants (A, B, C)

Volume, Ovality, COOH-CN

係数を遺伝的アルゴリズム(GA)で求める。

Antoine定数から臨界点の推算



$$T_c = 32.773 + 4.251 * \text{POWER}(\text{AntA}, -0.0731) * \text{POWER}(\text{AntB}, 0.673) * \text{POWER}(\text{AntC}, 0.1832) * \\ \text{POWER}(\text{Volume}, 0.0400) * \text{POWER}(\text{Ovality}, -0.533) * \text{POWER}(\text{COOH-CN}, 0.371) \\ - 0.0567 * \text{POWER}(\text{AntA}, 1.485) * \text{POWER}(\text{AntB}, 0.407) * \text{POWER}(\text{AntC}, 0.601) * \\ \text{POWER}(\text{Volume}, 0.143) * \text{POWER}(\text{Ovality}, -0.766) * \text{POWER}(\text{COOH-CN}, 0.637)$$

$$P_c = 28.067 + -0.0162 * \text{POWER}(\text{AntA}, -0.331) * \text{POWER}(\text{AntB}, 0.461) * \text{POWER}(\text{AntC}, 0.584) * \text{POWER}(\text{Volume}, 0.366) * \\ \text{POWER}(\text{Ovality}, -0.632) * \text{POWER}(\text{COOH-CN}, -3.627) + 107.630 * \text{POWER}(\text{AntA}, -2.509) * \text{POWER}(\text{AntB}, 1.275) * \\ \text{POWER}(\text{AntC}, -0.216) * \text{POWER}(\text{Volume}, -0.830) * \text{POWER}(\text{Ovality}, -1.455) * \text{POWER}(\text{COOH-CN}, -1.927)$$

非常に精度高くAntoine定数から臨界点の推算が可能

臨界定数の推算に必要な 分子の識別子

Antoine定数

(A, B, C)

体積, Ovality,

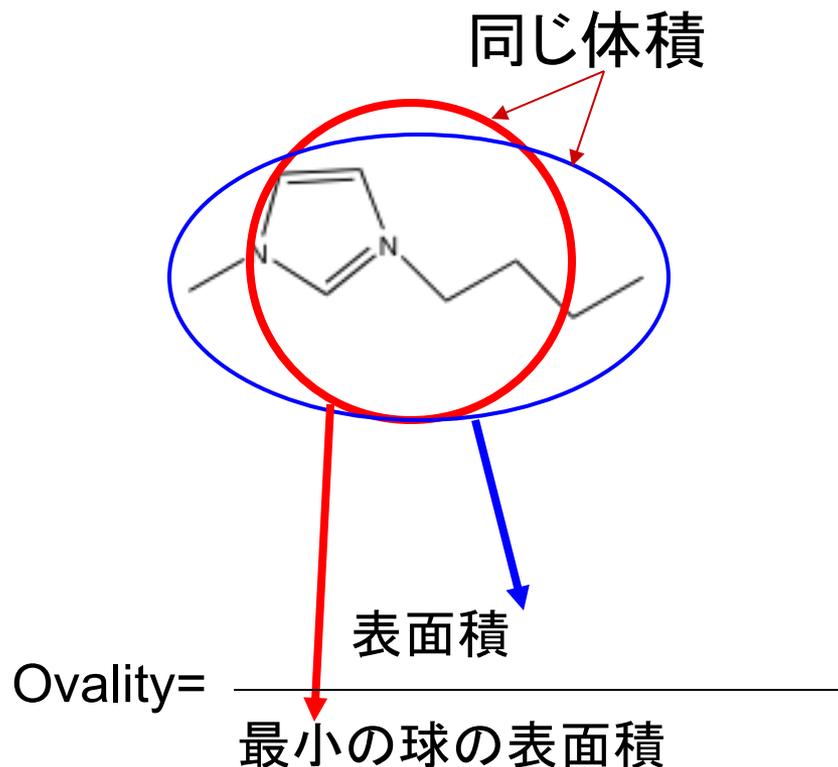
COOH-CN

体積 }
Ovality }

は winmostarというフリーウエアで計算できる

<http://winmostar.com/>

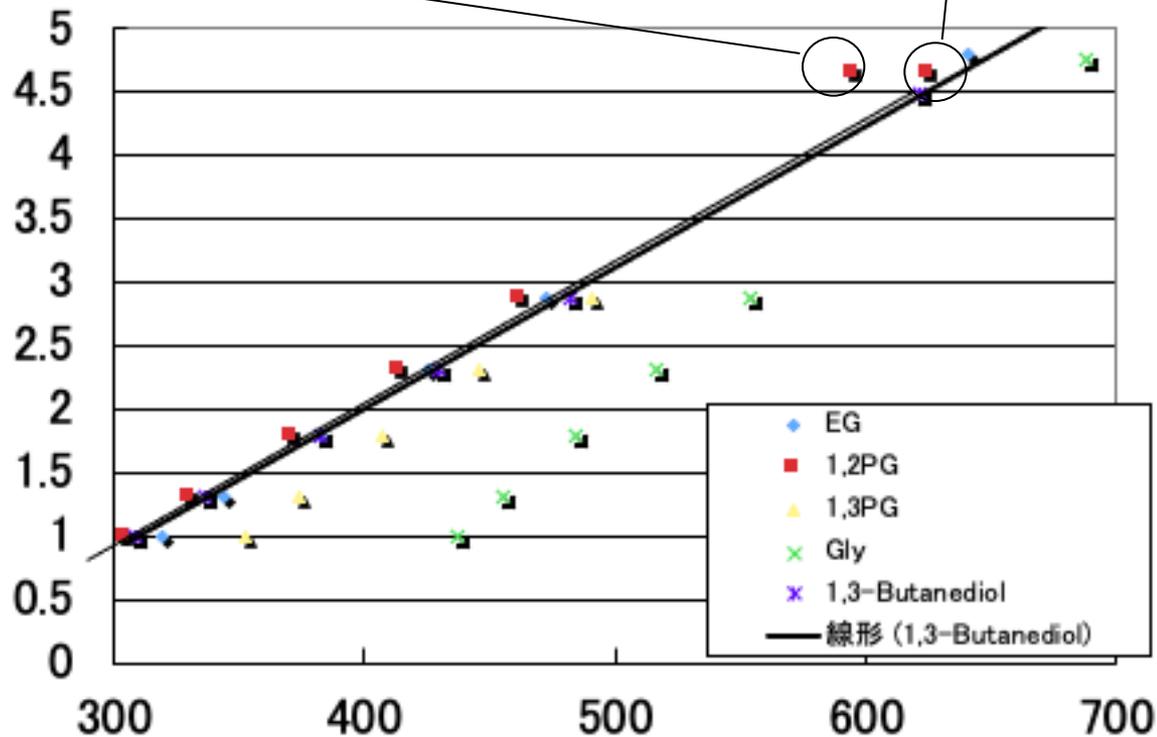
Ovality



臨界点

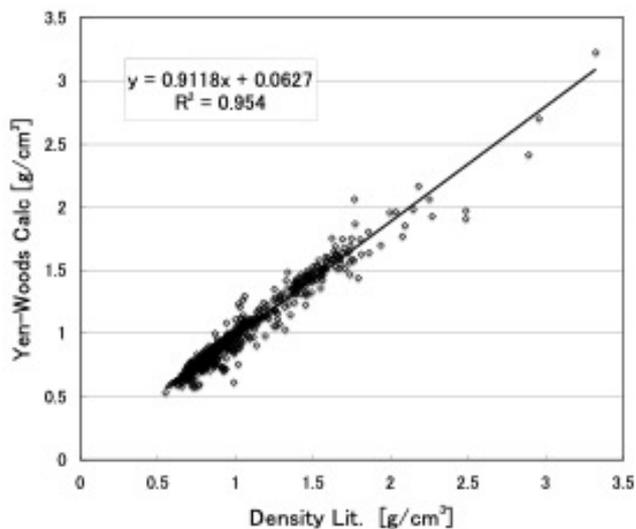
1,2-プロパンジオールの
臨界点は実測が無い。
推算値はCox-Antoine線に乗らない

Antoine定数
から推算した
臨界定数

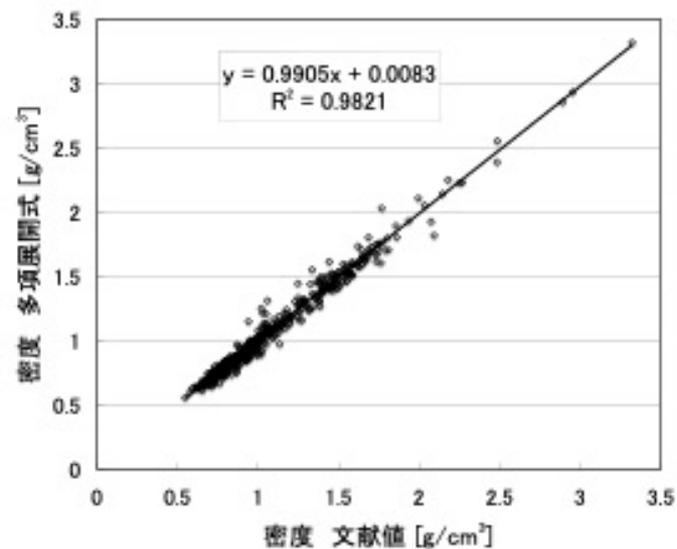


液体密度の推算

Yen-Woods Method



Polynomial Expansion Method



$$\rho_s / \rho_c = 1 + \sum K_j (1 - T_r)^{j/3}$$

$$K1 = 17.4425 - 214.578Z_c + 989.625Z_c^2 - 1522.06Z_c^3$$

$$K2 = -3.2857 + 13.6377Z_c + 107.4844Z_c^2 - 384.211Z_c^3$$

$$K2 = 60.2091 - 402.063Z_c + 501Z_c^2 + 641Z_c^3 \quad (Z_c > 0.26)$$

$$K3 = 0 \quad K4 = 0.93 - K2$$

ρ_s : Liq. Density ρ_c : Critical Density
 T_r : Tref/Critical Temperature, Z_c : compression Factor

(Corresponding State Theory)

$$\text{Density} =$$

$$-0.0928 + 2.103 * T_r^{\wedge} - 0.293 * MW^{\wedge} 1.169 *$$

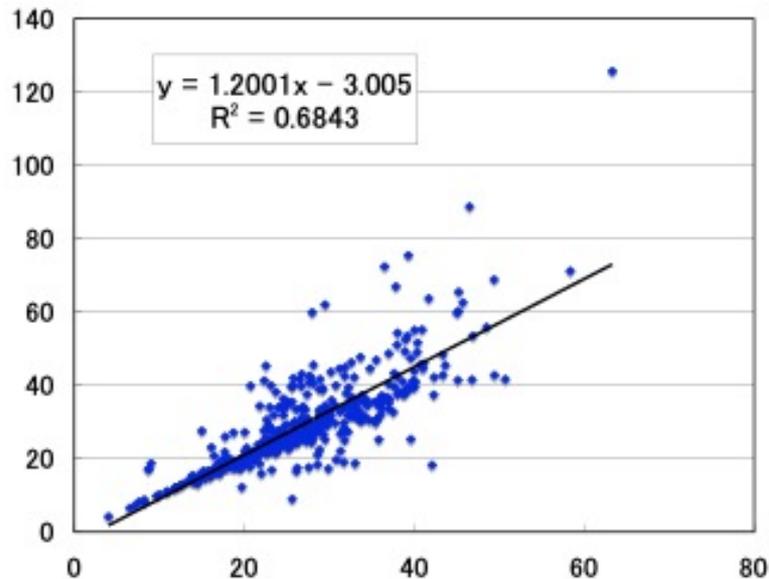
$$T_b^{\wedge} 0.0875 * V_c^{\wedge} - 1.216 +$$

$$0.221 * T_r^{\wedge} - 0.198 * MW^{\wedge} 0.0799 * T_b 0.192 *$$

$$V_c^{\wedge} - 0.235$$

表面張力の推算

Brock-Bird method



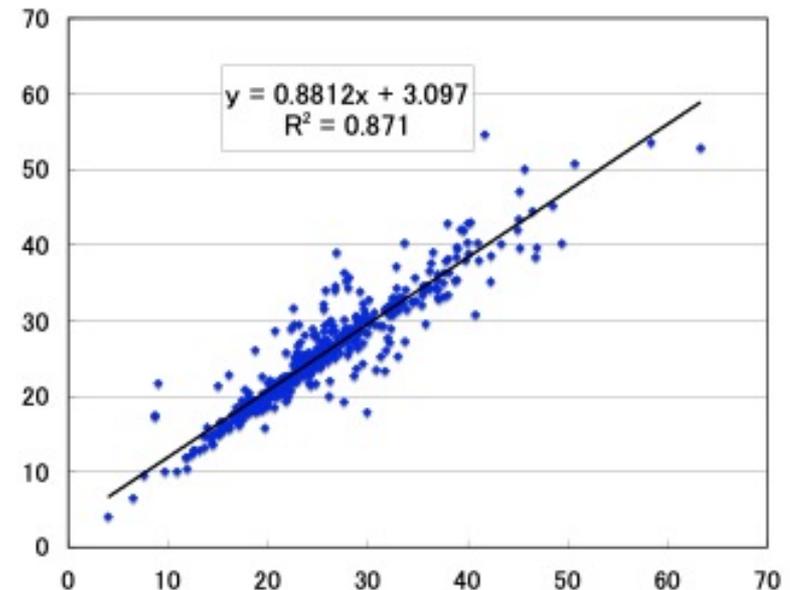
Surface tension lit. [dyne/cm]

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9}$$

$$Q = 0.1207 (1 + T_{br} \cdot \ln(P_c) / (1 - T_{br})) - 0.281$$

(Corresponding State Theory)

Polynomial Expansion Method

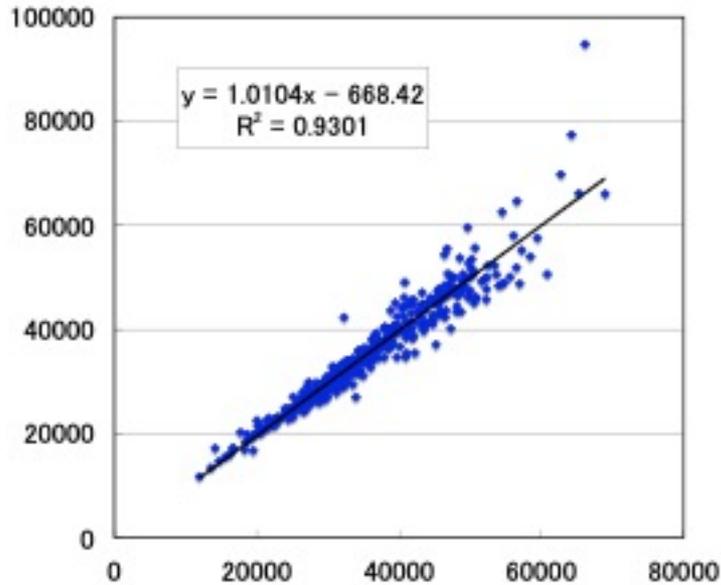


Surface tension lit. [dyne/cm]

$$\begin{aligned} & -27.506 + 6.955 \cdot T_r - 0.582 \cdot T_b^{0.527} \cdot \\ & T_c - 0.182 \cdot P_c^{0.138} \cdot V_c - 0.297 \cdot MW^{0.174} \\ & - 0.00989 \cdot T_r^2 + 0.013 \cdot T_b^{0.296} \cdot T_c^{0.642} \cdot P_c^{0.319} \\ & \cdot V_c - 0.569 \cdot MW^{0.841703} \end{aligned}$$

蒸発潜熱の推算

Vetere method

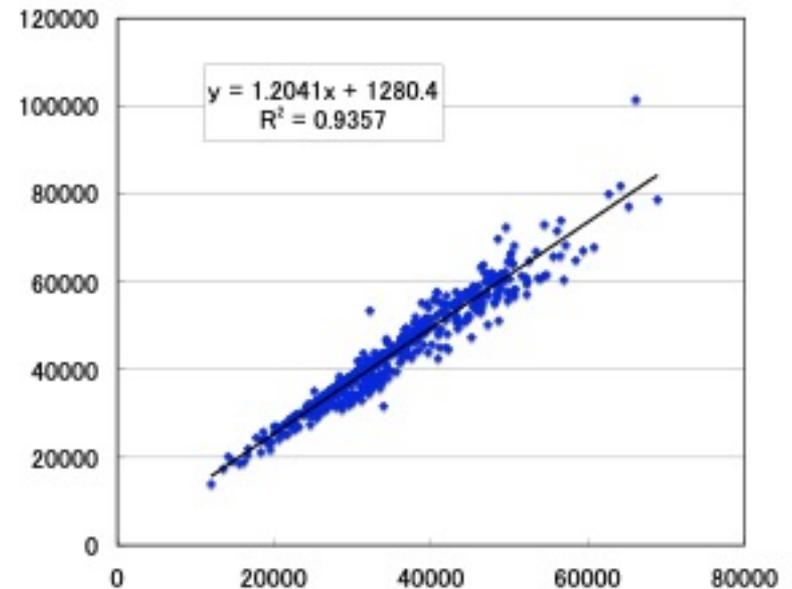


Hv lit. J/mol

$$\Delta H_{v_b} = RT_c T_b \frac{0.4343 \ln P_c - 0.68859 + 0.89584 T_b}{0.37691 - 0.37306 T_b + 0.14878 P_c^{-1} T_b^{-2}}$$

(Corresponding State Theory)

Polynomial Expansion Method

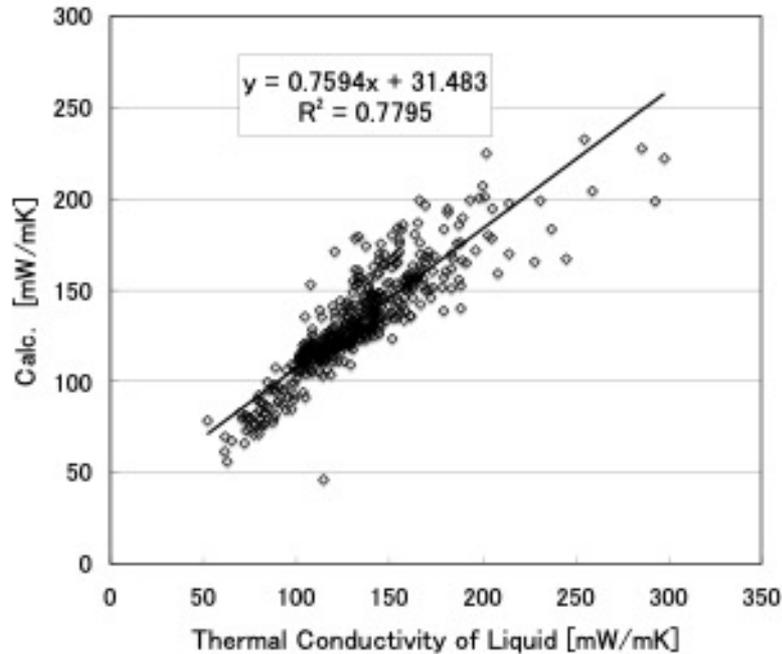


Hv Lit. J/mol

$$\begin{aligned} \text{Hv} = & 137.79488 * MW^{-0.0840} * \\ & T_b^2 * 2.892 * T_c^{-1.7906} * \\ & P_c^{0.2410} \end{aligned}$$

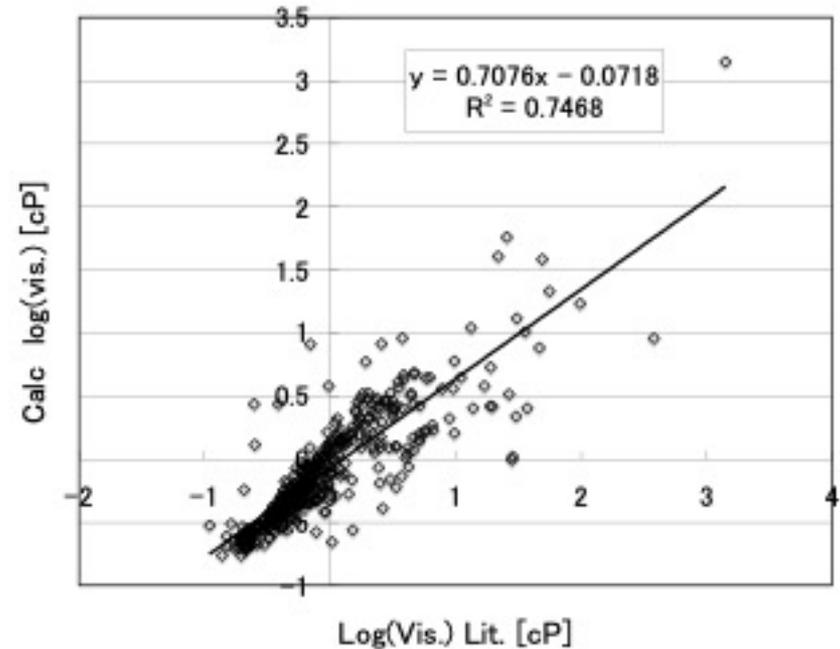
多項式展開法

Thermal conductivity of liq.



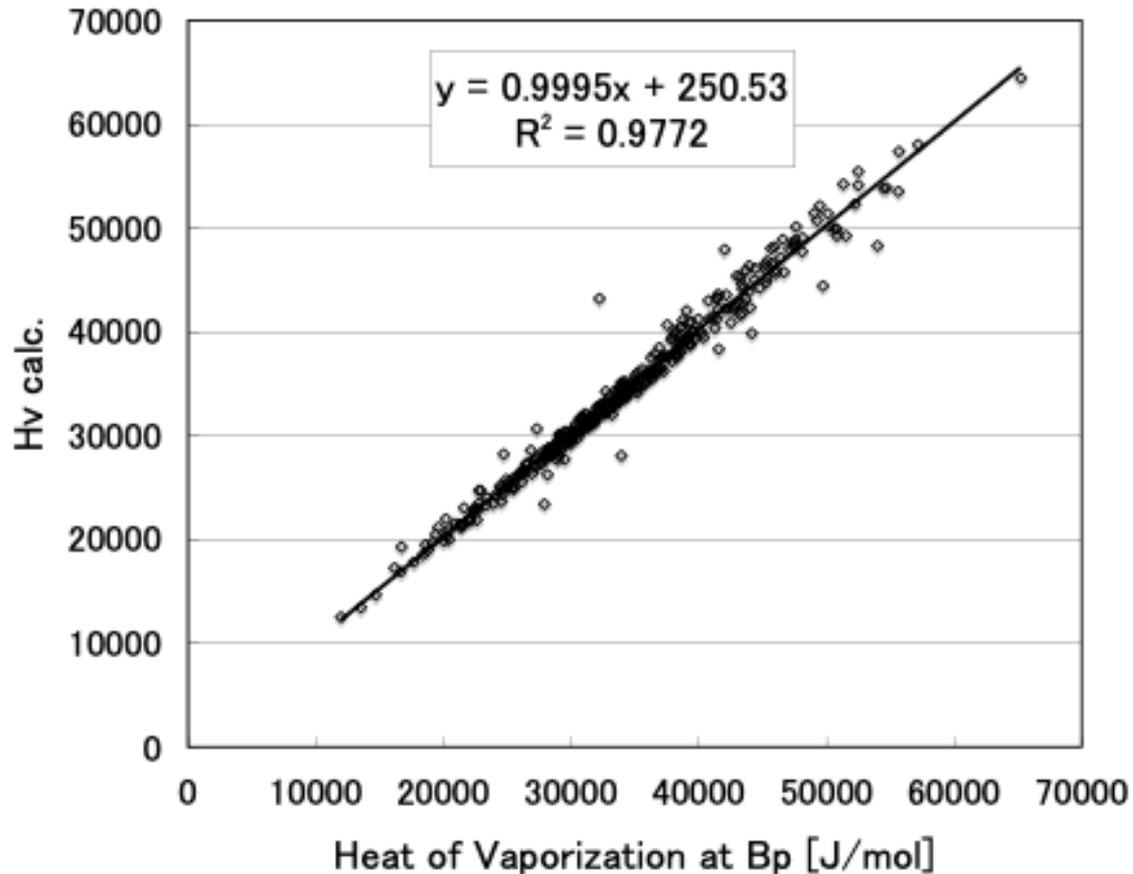
$$\begin{aligned} \text{Thc Liq} = & 232.14 + 0.652 \cdot (T/T_b)^{-0.589} \cdot MW^{-0.198} \cdot T_b^{-1.096} \cdot T_c^{0.227} \cdot P_c^{-2.199} \cdot V_c^{1.182} \\ & \text{Density}^{-0.392} - 18.545 \cdot (T/T_b)^{0.179} \cdot MW^{1.159} \cdot T_b^{-2.152} \cdot T_c^{1.509} \cdot P_c^{0.588} \cdot V_c^{-0.1703} \\ & \text{Density}^{-0.966} \end{aligned}$$

Viscosity of Liq.



$$\begin{aligned} \text{Viscosity} = & -1.884 + 0.544 \cdot (T/T_b)^{-1.800} \cdot MW^{0.523} \cdot T_b^{2.235} \cdot T_c^{-2.308} \cdot P_c^{0.848} \cdot V_c^{-0.332} \\ & \text{Density}^{-0.651} + 1.952 \cdot (T/T_b)^{0.352} \cdot MW^{-0.518} \cdot T_b^{0.519} \cdot T_c^{-0.782} \cdot P_c^{-0.257} \cdot V_c^{0.605} \\ & \text{Density}^{1.194} \end{aligned}$$

Antoine定数から直接物性推算



$$-5.595 - 0.0572 * \text{AntA}^{0.561} * \text{AntB}^{0.509} * \text{AntC}^{1.686} * \text{Volume}^{-0.144} + 314.515 * \text{AntA}^{0.827} * \text{AntB}^{0.524} * \text{AntC}^{0.0315} * \text{Volume}^{-0.0512}$$

Antoine定数の違いによる推算値の変化

2-Ethyl-1-Hexanol

No	AntA	AntB	AntC	Density	Hv	Cp	ThcLiq
				0.833(Exp.)	46567(Exp.)	307(Exp.)	141(Exp.)
1	6.7	1204.5	133.2	0.783	48494.8	325.5	137.2
2	7.7	1903.9	207.4	0.838	48631.2	317.6	142.3
3	7.3	1577.6	174.9	0.824	48023.6	318.0	139.8

1: データベースに記載の値

2: マルカート法によって決定し直した値

3: GA法によって決定し直した値

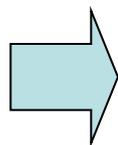
Cox-Antoine線図

非常に古い技術。

Excelなどのコンピュータ化がしにくく
廃れてしまった技術。

温故知新

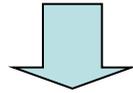
高沸点化合物には対応できないJoback法よりも
将来性は高いかもしれない。



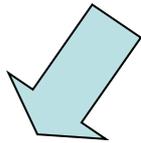
こうした領域にケモインフォマティックス
の高度利用を図っていく

まとめ

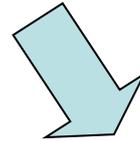
講習会を通じて、蒸気圧測定法を学べば、



蒸気圧からAntoine定数が得られる



臨界定数を推算し、
対応状態原理や
多項式展開式によっ
て物性値を予測でき
る。



多項式展開式を使っ
て直接Antoine定数
から物性推算式を構
築できる。

Antoine定数
決定法
プログラム

多項式展開法
プログラム