

## 混合状態からみたエタノール水溶液の二重臨界点の存在可能性

(千葉大院・融合科学<sup>1</sup>, 愛教大・教育<sup>2</sup>)○森田 剛<sup>1</sup>, 森 彰宏<sup>2</sup>, 西川 恵子<sup>1</sup>

【序】水に対して、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、及び、*t*-ブチルアルコールは、常温常圧で任意の割合で均一混合する。この中で、エタノール水溶液はエタノールモル分率 0.4 付近で、混合状態における分子分布の不均一度を表す濃度ゆらぎが 0.8 程度の極大値を示すことが知られている<sup>1,2)</sup>。この値は、理想混合での値(0.25)やメタノール水溶液(0.4程度)より大きい、1-プロパノールの 1/4 であるなど、より均一に近い混合状態であるとされている。このことから、水とエタノールは液体状態では常に巨視的には 1 相を形成すると考えられる。

混合に不均一を生じる一部の系では、混合エンタルピー変化  $\Delta_{\text{mix}}H$  や混合エントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$  により、混合ギブズエネルギー変化  $\Delta_{\text{mix}}G$  がゼロを切る状態点で液液相転移し、下部臨界点や上部臨界点が現れることが知られている。さらに、添加物濃度や圧力などの第三の軸を加えた三次元の相図では、下部臨界点と上部臨界点の連なり(臨界軌跡)が重なった二重臨界点の存在が考えられている。例えば、塩の添加物濃度を第三軸とした三次元相図では、塩の添加効果により、エタノール水溶液に二相分離状態が生じ、二重臨界点も複雑な挙動を示すことが明らかとなっている<sup>3)</sup>。これは、二次元的な温度と濃度軸に加え、塩濃度を加えた 3 次元的な相図により表現される。

通常温度と濃度軸に加え、第三軸に圧力を加え、圧力効果によりどのように相挙動が変化するかに興味深い。エタノール-水系は、相平衡でタイプ I に分類されるため、相分離は起こらないとされている。本研究では、エタノール水溶液の混合状態の圧力依存性を解析し、構造のゆらぎの観点から下部・上部臨界点軌跡や二重臨界点の存在に関し検討した。臨界点付近で相転移に至る過程では、混合のゆらぎは二次転移的に大きな変化を伴うことが我々のアセトニトリル水溶液のゆらぎの研究から明らかとなっている<sup>4)</sup>。圧力依存性について、混合状態の特異的な変化が見られるか、との観点から実験と解析を行った。

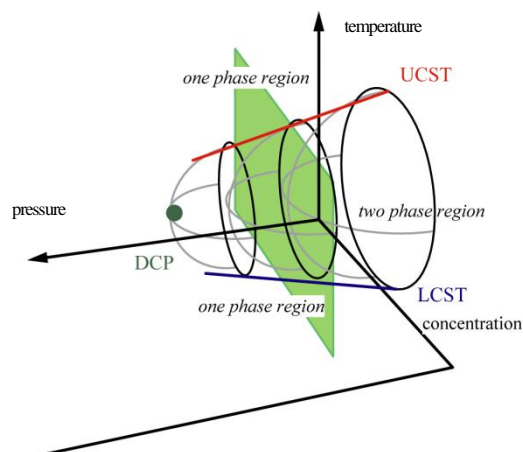


図 1 三次元的相図

第三軸は圧力軸であり、DCP が二重臨界点。

## 【実験】① 高圧試料セルの製作

室温から 100 °C の範囲で、50 MPa の耐圧性能を持つ。また、サンプルの交換や洗浄が簡便に行えるように、セル内部に段差や袋小路のない構造に設計されている。X線窓が設置された部品には高精度のテーパ加工を施し、本体とシール材なしにセットされる。X線窓材には単結晶ダイヤモンドを用いた。

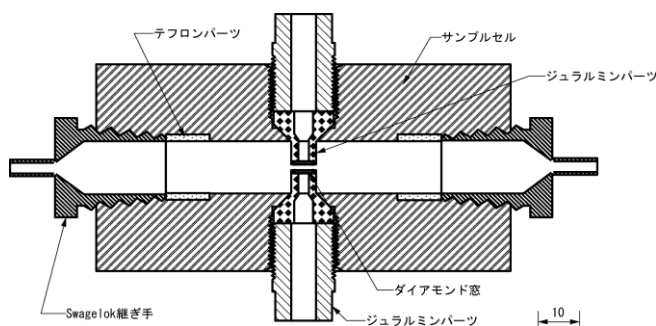


図 2 小角 X 線散乱用高圧試料セルの組み図

## ②小角 X 線散乱測定

高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 Photon Factory にある BL-15A にて行った。絶対強度を得るため重要な X 線吸収係数は in situ 測定装置<sup>5)</sup>を用い同時測定にて取得した。試料温度を 25 °C で一定にし、試料(水, エタノール, エタノールモル分率 0.2, 0.4, 0.6) を HPLC ポンプで送り込み, 0.1, 10, 20, 30, 及び, 40 MPa に加圧して測定した。さらに, 温度依存性の解析のため, 0.1 MPa の常圧下にて, 温度を 25, 50, 及び, 75 °C と変化させ測定を行った。測定濃度は, 溶液の全濃度範囲をカバーするよう設定した。

得られた小角散乱強度をもとに, 濃度ゆらぎ, 密度ゆらぎ, 及び, Kirkwood-Buff パラメータを用いた各成分のゆらぎの算出<sup>6)</sup>を行った。

【結果と考察】 図 3 に散乱角ゼロにおける散乱強度  $I(0)$  の温度及び濃度依存性を示す。得られた散乱強度から, 等温圧縮率と部分モル体積の熱力学量<sup>7)</sup>を組み合わせ, 混合状態のゆらぎを解析した。図 4 に濃度ゆらぎの温度及び濃度依存性を示す。25 から 50 °C への温度変化でのゆらぎの増加は微小であるが, 50 から 75 °C への温度上昇で明らかな濃度ゆらぎの増加が観測された。

25 °C における圧力依存性に関しては, エタノールモル分率 0.4 付近では, 10 MPa でゆらぎが増加した。これは, 濃度ゆらぎ, 密度ゆらぎ, さらに, 各成分に分離した密度ゆらぎ全てのゆらぎ構造を表すパラメータで観測された。これ以外の圧力では, ほぼフラットな圧力依存性を示した。このため, 10 MPa 付近では, 特異的に水とエタノールの混合状態に偏りが生じ始め, 水分子とエタノール分子の局所的な分子分布が不均一となり, 相分離し始める前兆が出てきているため, 混合状態が不均一となりゆらぎが増大していると考えられる。

水-エタノール混合溶液は, 高温側でゆらぎが増加した。また, 10 MPa とエタノールモル分率 0.4 付近でゆらぎが特異的に増加した。したがって, より高温条件で測定すると, 10 MPa 付近で, さらにゆらぎが大きくなることが予想される。つまり, 図 1 に示された三次元的な相図で考えた場合, 昇温過程では下部臨界点の軌跡に接近するためゆらぎが増大し, 10 MPa で特異的にゆらぎが大きくなることから, この付近に二重臨界点の存在が示唆される。

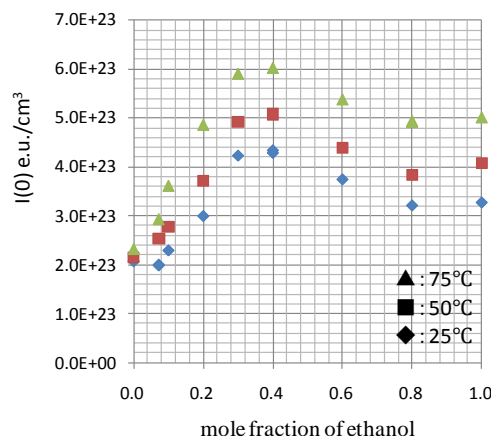


図 3 エタノール水溶液における  $I(0)$  の温度と濃度依存性

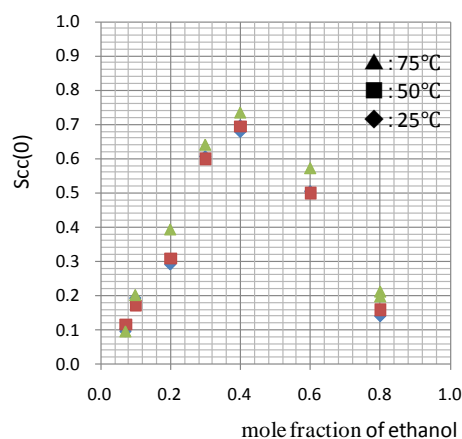


図 4 エタノール水溶液における濃度ゆらぎ  $S_{cc}(0)$  の温度と濃度依存性

参照文献 [1] K. Nishikawa, T. Iijima, J. Phys. Chem. 97 (1993) 10824. [2] J. Hu, C.A. Haynes, A.H.Y. Wu, C.M.W. Cheung, M.M. Chen, E.G.M. Yee, T. Ichioka, K. Nishikawa, P. Westh, Y. Koga, Can. J. Chem. 81 (2003) 141. [3] D. Bagchi, A. Kumar, R. Menon, Physica A 384 (2007) 1. [4] K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, J. Phys. Chem. B106 (2002) 693. [5] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, K. Nishikawa, J. Appl. Crystallogr. 40 (2007) 791. [6] K. Nishikawa, Chem. Phys. Lett. 132 (1986) 50. [7] D. Pecar and V. Dolecek, Fluid Phase Equilibria 230 (2005) 36.