

2P081

超臨界 *n*-ペンタン水溶液系における ゆらぎと部分モル体積および等温圧縮率の相関

(千葉大院・融合科学) ○澁田諭, 森田剛, 西川恵子

Correlation between structural fluctuation and thermodynamic quantities
for the supercritical *n*-pentane aqueous solution system
(Chiba Univ.)○Satoshi Shibuta, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【序】常温常圧において、炭化水素は水にほとんど溶解しない。例えば、水 100 g に対して *n*-ペンタンは 0.04 g しか溶けない[1]。一方で超臨界状態において両者は任意の割合で混ざり合い、均一相を形成する。さらに *n*-ペンタンを添加することで超臨界水の物理化学的性質を一変させる。図 1 に高温高压における超臨界 *n*-ペンタン水溶液系の相図を示す[2]。

超臨界流体は、様々な相の状態において分子分布の最も乱れた系であるといえる。それは熱運動と分子間力の拮抗において分子が離散、集合を繰り返しているためである。このような状態を表現する際に、もっとも有力なものがゆらぎの概念である。ゆらぎは平均からの変動の大きさを表す物理量であり、超臨界流体のような分子分布に大きな乱れがある場合に対して、系の状態を表すのに最も適したパラメータである。特に成分の平均濃度からのズレを表す濃度ゆらぎ (S_{CC}) は、二成分系において有力な情報となる[3]。

本実験では、ゆらぎを求めるために必要な 3 つのパラメータ（散乱角 0° における散乱強度、等温圧縮率、部分モル体積）のうち、等温圧縮率と部分モル体積を実験的に決定し、超臨界 *n*-ペンタン水溶液系におけるゆらぎと部分モル体積及び等温圧縮率との相関を調べることを目的とした。

【実験】等温圧縮率と部分モル体積は、水の臨界点 647 K で様々な圧力と濃度における密度を測定して決定した。常温常圧下において、電子天秤によって正確に質量が決定された水と *n*-ペンタンをサンプルホルダーに封入し、昇温した。圧力の調整はサンプルホルダー内の流体をリークさせて行った。各熱力学条件で X 線を照射し、入射光と透過光の比から Lambert-Beer の法則を用いて密度を実験的に求めた。高温高压用サンプルホルダーは自作のものを用いた。熱膨張率と耐食性を考慮し、材質はチタンが用いられている。さらに濃度を正確に見積もるため、dead volume を非常に小さくした。X 線が通過する窓は強度を考慮して直径 4.5 mm、厚さ 0.8mm のダイヤモンドを用いた。

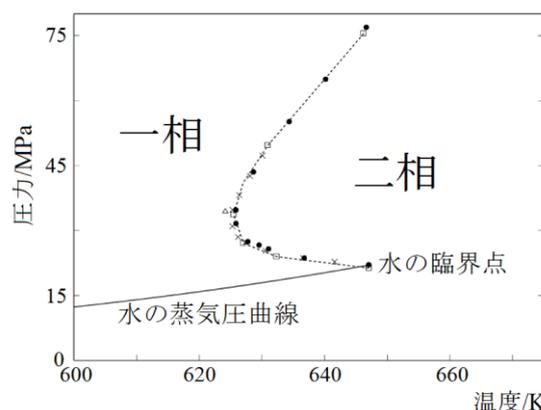


図 1 超臨界 *n*-ペンタン水溶液系の相図[2]

【結果と考察】図2に647 K、水に対する n -ペンタンのモル分率 0.0880 における密度の圧力依存性を示す。比較のため neat な水 [4]と n -ペンタン[5]のデータも示す。混合系のデータと neat な水を比較すると 22 MPa の低圧側と高圧側で挙動が大きく異なることが分かった。水の臨界圧力は 22 MPa であり、 n -ペンタンの存在によって超臨界水の物性が大きく変化している。

上記のデータから求めた等温圧縮率 (κ_T) を図3に示す。水は 22 MPa で κ_T の発散が生じているのに対し、超臨界 n -ペンタン水溶液系の κ_T は、高圧側へシフトし、さらに大きく減少している。

モル分率 0.0880 における κ_T と既報[6]の S_{CC} の相関を図4に示す。グラフにはそれぞれの極値の位置も示した。 κ_T と S_{CC} は、ほぼ同じような変化を示している。しかしながら極値の位置を厳密に比較すると S_{CC} は κ_T と比べ、高圧側にずれることが分かった。これは κ_T が分子分布の不均一に伴うボイドの圧縮性の情報を主として持っているためである。当日は部分モル体積も含めて議論する。

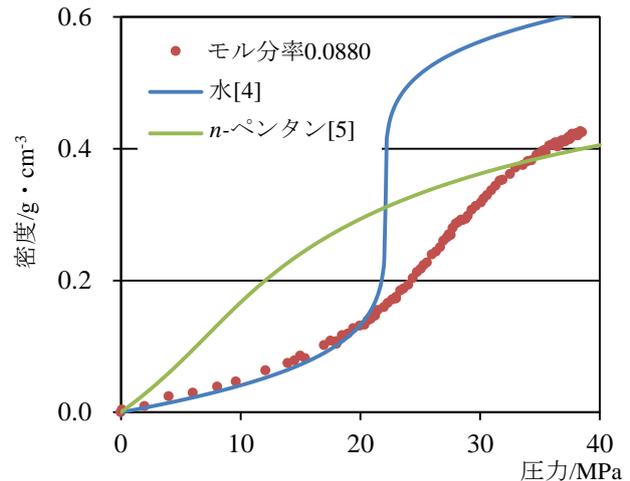


図2 密度の圧力依存性

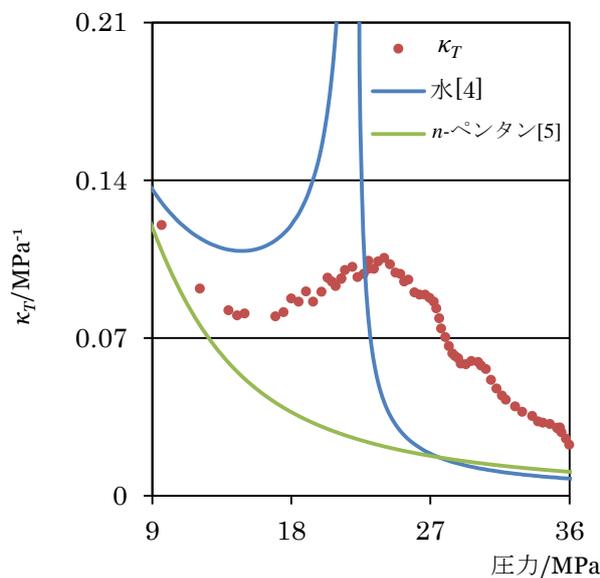


図3 κ_T の圧力依存性

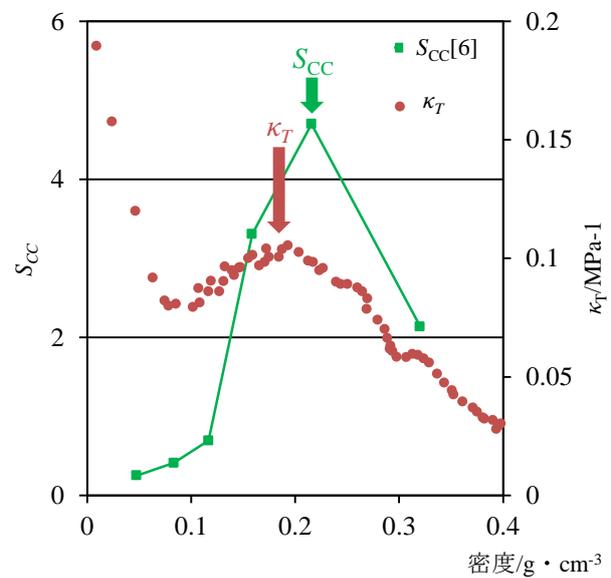


図4 S_{CC} と κ_T の密度依存性

参考文献

- [1]C.MeAuliffe: *J.Phys.Chem.*, **70**, 1267 (1966)
- [2]S.M.Rasulov, I.M.Abdulagatov: *J.Chem.Eng.Data.*, **55**, 3247 (2010)
- [3]西川恵子, 森田剛: *Mol.Sci.*, **6**, A0054 (2012)
- [4]W.Wagner, A.Pruss: *J.Phys.Chem.Ref.Data.*, **31**, 387 (2002)
- [5]K.E.Starling: *Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems*, Gulf Publishing Company (1973)
- [6]T.Morita, H.Murai, S.Kase, K.Nishikawa: *Chem.Phys.Lett.*, **543**, 68 (2012)