4Pp104

ケミカルポテンシャルからみた水－イオン性液体の混合状態

（千葉大院自然科学・千葉大ＶＢＬ*・ＵＢＣ**）
○霜崎英紀・片柳英樹*・古賀精方**・西川恵子

【序論】

イオン性液体とは陽イオンと陰イオンのみからなり、常温で液体として存在する。様々な新奇な性質を持ち、様々な利用が期待されている。イオン性液体を構成するイオンが、通常のイオン結晶のイオンとどのように異なるかを研究する一つの手法として水との混合状態の解明が挙げられる。本研究では、水に混ざりやすい物質として 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate（[BMIM]BF_4）、混ざりにくい物質として 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate [BMIM]PF_6）、また、陽イオンが同じ BMIM で陰イオンがヨウ素である 1-butyl-3-methyl-imidazolium iodate（[BMIM]I）の３種類のサンプルを用い、混合による水のケミカルポテンシャルを測定することにより検証した。

【実験】

○装置

本研究のために蒸気圧測定装置（図１）を製作した。この装置は主にステンレス管、パイレックガラスを用いている。蒸気圧測定装置として MKS Baratron gauge（感度 0.001Torr、最大圧力 100Torr）を用いた。ロータリーポンプ、拡散ポンプを用いることにより 10^{-6}Torr の真空環境を作り、より精確な蒸気圧を測定することを可能にした。サンプルセルを浴槽内に沈め、浴槽を三重構造、60W 電球、冷却水を用いることにより±0.005℃の温度制御を保っている。これらの温度は純水の蒸気圧、Antoine の式から決定し、ベックマン温度計を用いて相対的な温度を 0.001℃単位で記録した。二つの液体窒素を充填したデュワー瓶を用いることによりポンプのオイルの汚濁を防いでいる。測定するサンプルを２および３に封入し、あらかじめ体積量の計算されたステンレス管、パイレックガラス管に弁を用いて必要量のサンプルを取り出し、ボックス内を約 40.0 度に保ち、蒸気圧測定装置で圧力を測ることによりモル量を求めることができる。これらを弁７を開け、セルを液体窒素中に沈めることにより、必要分のサンプルをセルに封入することができ、より微小な濃度変化で測定可能である。

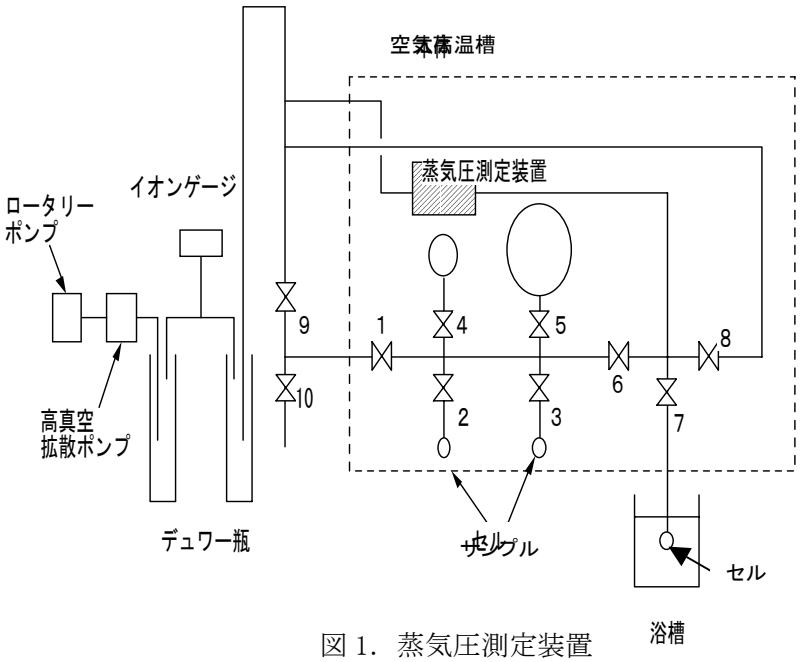

図 1. 蒸気圧測定装置

○実験条件

今回は約 30.0℃、25.0℃で測定を行った。

【結果＆考察】

図２に得られた[BMIM]BF_4（30.075℃）の蒸気圧の測定結果を示す。モル分率 X_{BF4}＝1 では蒸気圧が 0, X_{BF4}＝0 では 31.163Torr であった。この２点をつないだ黒線が理想挙動であり、[BMIM]BF_4－H_2O の二成分曲線は理想挙動から若干凸にずれが生じることが分かる。図２の測定値（全圧）から補正は行わず、Boissonnas の式 [1] などを用いてモル分率 X_{BF4} に対する分圧 P_{BF4}, P_{H20} を求めた。

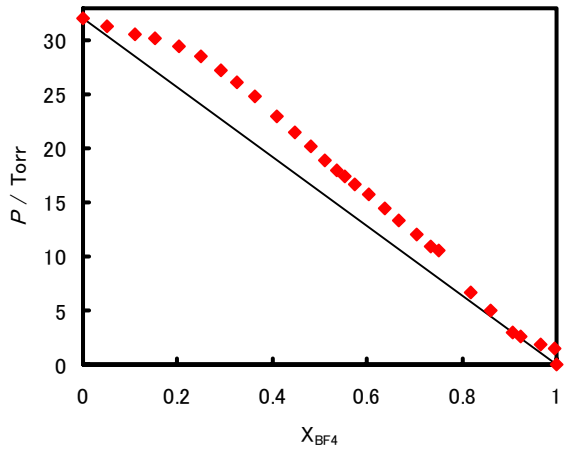

図２．蒸気圧 H_2O-[BMIM]BF_4（30.075℃）

図３に[BMIM]BF_4 の過剰ケミカルポテンシャル μ^E_{H20} [2]、図４にケミカルポテンシャル μ_{H20} の結果を示す。図２で得られた分圧 P_{BF4}, P_{H20} から μ^E_{H20} [2]（１）を経て、μ_{H20}（２）を求めた。

$$\mu^E_{H_2O} = RT \ln \frac{P_{H_2O}}{\chi_{H_2O} \cdot P^\circ_{H_2O}} \qquad (1)$$

$$\mu_{H_2O} = \mu^E_{H_2O} + RT \ln \chi_{H_2O} + \mu^\circ_{H_2O} \qquad (2)$$

ここで、X_{H20} は水のモル分率である。ケミカルポテンシャルとは系に物質を加えたときギブス関数がどう変化するかを示す量である。図４より X_{BF4}=1 付近では[BMIM]BF_4 の濃度が高いとケミカルポテンシャルは大きいのに対し、H_2O 量が増えるにつれてケミカルポテンシャルが減少していくのが分かる。さらに[BMIM]PF_6、[BMIM]I、代表的な塩である NaCl の水との混合に伴うケミカルポテンシャルのデータと合わせ、イオン性液体のイオンの特殊性を議論する。

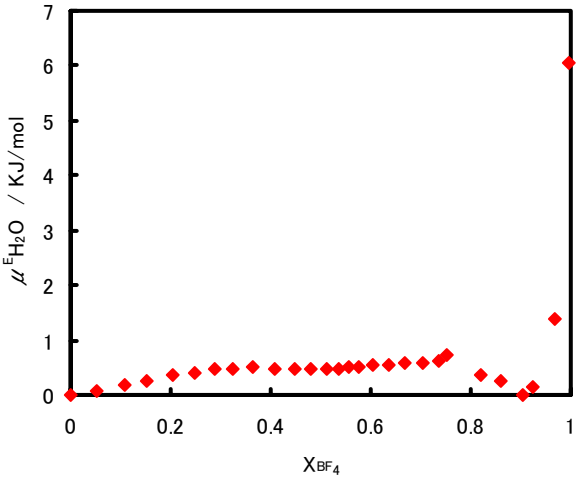

図３．過剰ケミカルポテンシャル　H_2O-[BMIM]BF_4

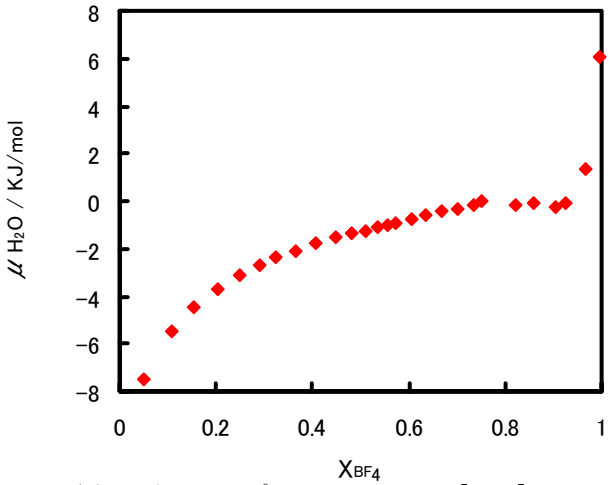

図４．ケミカルポテンシャル　H_2O-[BMIM]BF_4

1) C. G. Boissonnas. Helv. Chim. Acta, **22**, 541 (1939)

2) Jianhua Hu *et al.*: Can. J. Chem., **81**, 141 (2003)