テーマB 相平衡の測定

[概説と予習]

1. 目的

物理化学的現象を把握する上で重要な基礎の一つとなる相平衡について学ぶ。相平衡の一例として液液平衡を取り上げ，比較的単純な物質系(メタノール，酢酸エチル，および水の3成分系)に対して実測および既往の理論(モデル)により推算した平衡関係を比較し，考察する。また，平衡関係の実測を通して化学実験の手法，試料の分析法，などを習得する。

2. 相平衡

どの部分をみても物理的および化学的に一様に同質であるような物質系を均一系という。これに対して，全体を通して一様ではなく境界面をもつような系を不均一系という。この不均一系において，系の他の部分と明確な境界により区別される均一系をなす部分を相といい，これが気体か液体か固体かにより気相，液相，固相，などとよばれる。したがって，均一系は1つの相から，不均一系は2つ以上の相からなる。一般に，不均一系における2つ以上の相の間の熱力学的平衡を相平衡という。この相平衡状態にある系において，任意に変えることのできる示強変数の数を系の自由度Fといい，系における成分の数をC，相の数をPとすると，

$$F = C - P + 2 \tag{1}$$

なる関係がある。これをギブスの相律という。例えば，液体の水のみが存在する系では$C = 1$，$P = 1$であるから$F = 2$であり，液体の水のみが存在する状態を保ったまま温度および圧力の2つの示強変数をそれぞれ任意に変化させることができる。一方，水蒸気と液体の水の気液2相のみが存在する系では$C = 1$，$P = 2$すなわち$F = 1$であり，気液2相の状態を保つためには任意に変化させ得る示強変数は，例えば圧力の1つでありこの変化に応じて温度が従属的に決まる。

3. 液液平衡

3.1 液液平衡とその図示

いわゆる「水と油」のように，互いに完全には溶け合わない複数の液相が系に共存する場合がある。例えば，常温常圧において，メタノールと水はどのような混合比においても互いに完全に溶解しあい均一な1液相となるが，酢酸エチルと水を同質量ずつ混合すると完全には溶け合わずそれぞれ酢酸エチルおよび水に富んだ2液相を形成する。このように系に共存する複数の液相が平衡に至った状態を液液平衡という。

図1に成分A，B，およびCから成る3成分系混合物の組成を示す。この図は三角図，三角座標，などとよばれ，温度，圧力一定の条件における3成分系の液液平衡の図示などによく用いられる。3成分のうちのいずれの成分(例えば成分A)についても，その成分名(A)の記された頂点の対辺(辺BC)に平行な任意の直線上の点はその成分(成分A)の分率が一定の混合物の組成を表し，特にその頂点(A)はその成分(成分A)の分率が1すなわち純物質の組成，その対辺(辺BC)上の点はその成分(成分A)の分率が0の混合物(BおよびCからなる2成分系混合物)の組成である。このような三角図の性質から，例えば図1中の点Mで表される混合物の組成は成分Aの分率が0.6，Bの分率が0.3，Cの分率が0.1となる。

図2は，温度，圧力一定の条件における3成分系液液平衡の一例を三角図上に示したものである。系全体での組成が曲線A′RPEB′ (端点A′，B′を含む)と開線分A′B′(端点A′，B′を含まない)で囲まれる領域(開線分A′B′を含み，曲線A′RPEB′を含まない)にある点(例えば点M)で表されればその系は不均一系(2液相)，それ以外の組成(例えば点Nで表される組成)であれ

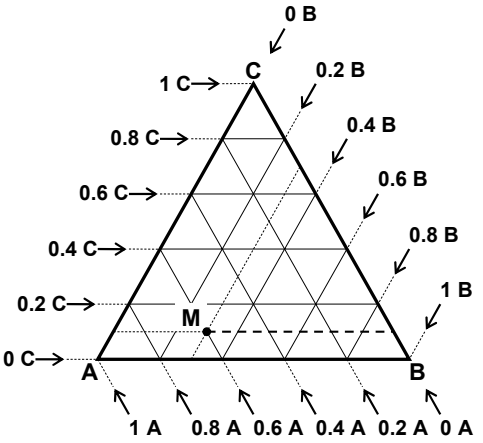

図1　三角図による3成分系混合物の組成の表示

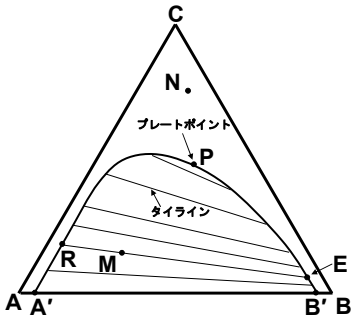

図2　三角図を用いた3成分系液液平衡(温度，圧力一定)の図示の例

ば均一系(1液相)である。このような曲線A′RPEB′ (端点A′，B′を含む)を溶解度曲線という。系全体での組成が不均一な2液相を形成する範囲にある場合(例えば点Mで表される組成)において，この2液相それぞれの組成を表す点(RおよびE，これらは溶解度曲線上にある)を結んだ線分をタイライン(対応線，連結線)という。タイラインは無数にあるがこれらは互いに交わることはない。また点Pはタイラインの端点が互いに一致した点と見なせ，これをプレートポイントという。このように3成分系においては，温度，圧力を指定すると図のように溶解度曲線とタイラインが決まるが，このうちの均一な1液相となる条件のもとでは，2つの成分の分率を任意に指定すること，すなわち温度，圧力，および2つの成分の分率の4つの変数を指定することにより系の状態が決まる。これは上記のギブスの相律による自由度$F = 3 - 1 + 2 = 4$に対応する。一方，不均一な2液相の場合には，2液相のうちの1液相のある1つの成分の分率を決めると溶解度曲線およびタイラインにより2液相の組成が決まる。つまり，温度，圧力，および1つの成分の分率の3つの変数で状態が決まり，$F = 3 - 2 + 2 = 3$である。またこの図より，成分AとBの2成分系は不均一な2液相を形成する場合があり成分Bに対するAおよびAに対するBの溶解度はそれぞれ線分B′BおよびAA′の長さであること，成分AとCおよびBとCの2成分系はそれぞれどのような混合比においても均一な1液相を形成すること，なども分かる。

3.2　液液平衡と活量係数

液相系の非理想性が特に強い場合に複数の液相が共存する不均一系となる。したがって液液平衡関係を熱力学的に解釈するためには液相の活量係数が必要となる。液液平衡にある2液相それぞれにおける成分iの活量係数を$\gamma_{i,x}$，$\gamma_{i,y}$，モル分率をx_i，y_iとおくと，

$$\gamma_{i,x}\, x_i = \gamma_{i,y}\, y_i \tag{2}$$

なる関係があり，活量係数が決まればこの式からx_iとy_iの関係すなわち平衡関係が決まる。一般に活量係数はその液相の組成の複雑な関数であり，これに対して様々な理論(モデル)が提案されている。液液平衡に限らず気液平衡なども含めて相平衡の推算には活量係数の計算が必要不可欠である。

4.　ガスクロマトグラフィーを用いた分析

4.1　ガスクロマトグラフの構成

図3に最低限の要素で構成されるガスクロマトグラフの模式図を示す。分析試料に対して適切なカラムを選定し，カラム槽内に設置する。カラム入口の上流側からキャリアガスを供給し注入器より被分析試料を注入する。カラム槽は分析に適した温度に設定されており，ここで試料に含まれる成分が分離される。カラムの出口側の検出器によりカラムで分

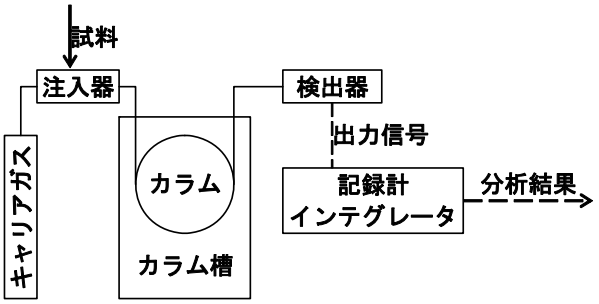

図3　ガスクロマトグラフの構成

図4　カラム内の固定相: (*a*)固定相の粒子を充填したカラム; (*b*)内壁を固定相で被覆したカラム(キャピラリーカラムなど)

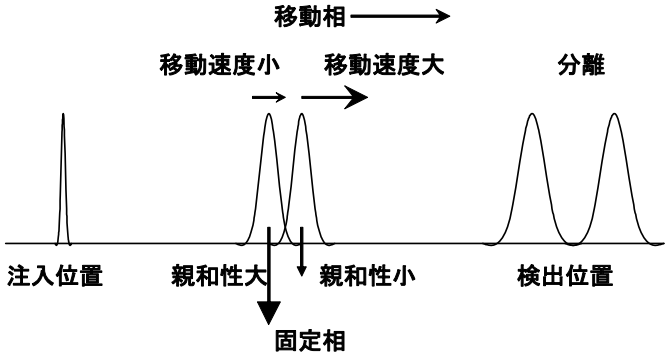

図5　カラムによる混合物試料の分離

離された成分を検出，定量し，得られる出力を記録計やインテグレータ(自動的に出力信号の処理や計算を行うもの)に供給し分析結果を処理する。この他にも分析の再現性を向上させる工夫，解析のしやすい良好なクロマトグラムが得られるような工夫など，ガスクロマトグラフには様々な機能が備えられており，実際の構成は極めて複雑である。

4.2　カラムによる混合物の分離

ガスクロマトグラフィーは移動相を気体，固定相を固体あるいは不揮発性の液体を含浸させた固体としたクロマトグラフィーであり，気体および揮発性の液体の分析に用いられる。カラムと呼ばれる金属製もしくはガラス製の管の内部に固定相を充填あるいは管内壁を固定相で被覆したものを使用する(**図4**)。この中に気体試料(試料が液体の場合は気化させる)を移動相により流通させてクロマトフラフィーを行う。極めて内径の小さいキャピラリー状の管を用いる場合，特にキャピラリーカラムと呼ぶ。

分析の際にはカラムの上流側に試料(混合物)をパルス状に注入し，試料が液体の場合は一旦気化させる。気体となった試料は移動相と共にカラム内を通過するが，各成分の移動速度がカラム内において異なるため試料中の成分が分離される。これはクロマトグラフィー効果であり，固定相に対する親和性が成分に依存するためである(**図5**)。充分なカラム長さを設定することによりカラム下流側で充分な分離が行われ，各成分に分離することができる。固定相に対する親和性は温度により大きく影響されるため，カラム温度を適切に設定することにより様々な混合物試料の分離が可能となる。また成分数が多い場合や分離が難しいとされる成分がある場合にはキャピラリーカラムなどが用いられるが，これは移動相流れ方向の混合・分散が小さく分離の性能が高い，などの特徴を持つ。このように分析試料によりカラムの選定も必要となる。

4.2　成分の検出と定量

カラムで分離された試料混合物中の成分を検出，定量する装置を検出器と呼ぶが様々な方式がある。ここでは，代表的な水素炎イオン化検出器(本実験において使用する)および熱伝導度検出器について概説する。

(1) 水素炎イオン化検出器(Flame Ionized Detector, FID)

この方法はイオン化した気体の電流を測定し成分の検出を行う。カラム通過後，ある成分を含んだ移動相および水素を混合し金属噴出口の先端において過剰空気中にて燃焼させる。この際水素炎の熱エネルギーにより分子がイオン化する。この噴出口を第1の電極とし，炎の上または周囲に第2の電極を配置し電圧を印加する。イオンの生成によりこの2つの電極間の気体中に電流が流れ，この電流を検出する。移動相はイオン化し難い気体を選び(窒素，アルゴン，ヘリウムなど)，この電流の変化により分離された成分を検出する。水をはじめとして多くの無機化合物は検出できない。また高価である。

(2) 熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector, TCD)

この方法は気体の熱伝導度の差を利用して成分の検出を行う。熱伝導度は気体固有の値であるため，移動相と異なる電気伝導度を持つ気体であれば基本的に測定可能である。電気抵抗に対する温度の影響が非常に高いフィラメントやサーミスタなどの加熱検出素子を検出位置(移動相のカラム出口付近)に設置しその電気抵抗値を測定する。素子の温度はその周りを流れる気体の熱伝導度によって変化する。気体の組成が変わる，すなわち移動相との熱伝導度の差により素子の温度が変わり，素子の電気抵抗が変化する。この変化により分離された成分を検出する。この検出器では水などの不燃性物質も検出できるが，水素炎イオン化検出器に比較して検出感度が低い。

[前試問]

組成の異なる2液相R_0 (質量R_0，成分iの質量分率$x_{i,0}$)およびE_0 (質量E_0，成分iの質量分率$y_{i,0}$)を十分接触させることにより，互いに平衡にある2液相R (質量R，成分iの質量分率x_i)およびE (質量E，成分iの質量分率y_i)を得る場合において，系全体での物質収支関係は，

$$R_0 + E_0 = R + E \tag{3}$$

成分iに関する物質収支関係は，

$$R_0\, x_{i,0} + E_0\, y_{i,0} = R\, x_i + E\, y_i \tag{4}$$

となる。また平衡にある2液相間における成分の分配の指標として，分配係数m_iおよび成分jに対する成分iの分離係数$\beta_{i,j}$をそれぞれ，

$$m_i = y_i / x_i \tag{5}$$

$$\beta_{i,j} = m_i / m_j \tag{6}$$

のように定義する。これらにより液液平衡の様子を概観できる。

1. 次のモル分率を質量分率に換算せよ。
   メタノール 0.2，酢酸エチル 0.1，水 0.7

2. 上記1.で求めた組成(質量分率)を三角図上に示せ。

3. 上記1.で求めた組成の混合物に水を添加あるいは混合物から水のみを除去していく場合の混合物の組成を表す点の軌跡を三角図上に示せ。

4. 相平衡の実測において，平衡状態到達の確認をどのように行うかを述べよ。

5. 物質収支式(4)を変形すると，
$$R_0\, x_{i,0} - R\, x_i = E\, y_i - E_0\, y_{i,0} \tag{7}$$
とも表すことができる。この式の物理的意味を簡潔に述べよ。

6. 活量係数を用いて分配係数を表せ。

[実験]

本実験ではメタノール，酢酸エチル，および水の3成分系における液液平衡を測定する。油相R_0および水相E_0を接触させ，298 Kにおいて液液平衡に至らせる。平衡到達後分相し油相Rおよび水相Eを得る。それぞれの液相をガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-17A・FID検出器)を用いて分析し組成を決定する。

1. 液液平衡測定

メタノール–酢酸エチル–水系における液液平衡を測定する。まず与えられた試料(水相および油相)よりメスシリンダーを用いて約50 mLを量り，蓋付き三角フラスコへ仕込む。このとき三角フラスコへ仕込んだ各相の質量も測定する。この三角フラスコを298 Kに設定してある振盪恒温槽を用いて1時間振盪，2液相を接触させる。

三角フラスコ(空)	
三角フラスコ(水相)	
三角フラスコ(水相＋油相)	

平衡到達後，分液ロートを用いて分相し各相の質量を測定する。この際，指定の100 mL試料ビンを用いて分相後の溶液を保管する。

分液ロート(空)	
分液ロート(水相＋油相)	
分液ロート(油相)	
分液ロート(空)	

試料ビン(空)		試料ビン(空)	
試料ビン(水相)		試料ビン(油相)	

2. ガスクロマトグラフによる分析

各相をマイクロピペットにより約0.2 mLを試料ビンに量り取る。このとき質量も測定する。さらに標準液(1-プロパノール)を同様にマイクロピペットを用いて0.2 mL，水を2 mL加え，同様に質量も測定する。

試料ビン(空)		試料ビン(空)	
試料ビン(水相)		試料ビン(油相)	
試料ビン (水相＋標準液)		試料ビン (水相＋標準液)	

調整した試料1 μLをマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。測定結果より各相の組成(メタノール，酢酸エチル，水の分率)を求める。

[後試問]

1. 分析用に調整した溶液(ガスクロマトグラフにより直接分析する溶液)中の標準液の質量分率を求めよ。またガスクロマトグラフによる分析結果，および配布された検定線を用いて，初期および平衡状態の各相の組成を求めよ。
2. 初期両溶液の平均組成および平衡状態の各液相組成を三角図にプロットせよ。
3. 前試問で示した物質収支式((7)式)をもとに，水相における成分iの質量の変化を横軸に，油相における成分iの質量の変化を縦軸にプロットせよ。
4. 分配係数および水に対するメタノールの分離係数を求め，y_W (平衡状態の水相中の水の質量分率)に対してプロットせよ。
5. 初期両相の質量と組成および配布された計算プログラムを用いて，平衡時の両相の質量および組成を推算し実測値と比較せよ。なお，本計算プログラムは液相活量係数を用いた平衡関係を表わす式(2)，活量係数の推算式，物質収支式(3)，(4)，などを連立して解くものである。活量係数の推算に用いている理論は，非理想性の強い系に対しても適用できる理論の中では比較的簡単なNonrandom two liquid (NRTL)モデルであり，理論の詳細や計算式の導出は原著論文や専門書に譲るとして，活量係数γ_iを対象となる液相系の組成x_i (iは系内の全成分)およびτ_{ij}，G_{ij} (ijは系内の全成分同士の組合せ)，などの媒介変数(パラメータ)を用いて，

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{N}\left(\tau_{ji} G_{ji} x_j\right)}{\sum_{l=1}^{N}\left(G_{li} x_l\right)} + \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^{N}\left(\tau_{ji} G_{li} x_l\right)} \tau_{ij} \frac{\sum_{n=1}^{N}\left(\tau_{nj} G_{nj} x_n\right)}{\sum_{n=1}^{N}\left(G_{lj} x_l\right)}\right) \tag{8}$$

なる式で推算するものである。
6. 分配係数および分離係数の意味を考察せよ。

[参考資料]

吉岡甲子郎; 化学 One Point 6 相律と状態図，共立出版 (1991)

大門寛，堂免一誠 訳; バーロー 物理化学 (上) 第6版，東京化学同人 (1999)

藤田重文 編; 化学工学演習 第2版，東京化学同人 (1996)

Renon H. *et al.*; “Estimation of parameters for NRTL equation for excess Gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures,” *AIChE J.*, **14**, 135-142 (1968)

日野出洋文，江頭竜一 編; 生活環境と化学，「アジア人財資金構想」平成20年度高度専門留学生育成事業 (2008)