

水—アルコール混合系の物性について

研修員 上野久雄*

この研究は、水とアルコールを混合したときの物性の変化を探究したものである。水とアルコールをさまざまな割合で混合したときの体積、屈折率、粘度、および熱などの変化を実験によって求め、さらに混合液の蒸留曲線と沸点図を作った。

体積変化では、どのアルコールも濃度約60%に減少量の極大値があり、分子の小さいアルコールほど減少量は多くなった。その他の物性については、体積変化との相互関係において分子論的に考察した。

1 はじめに

一般に物質が均一に混合して溶液になるとき、その液の質量は一定であるが体積は減少する。このような事実は、物質の量をはかるものさしとして、質量がより確実であることを導いたり、物質が粒子からできているという考えを引き出したりするのに重要である。とくに、水とアルコールを混合させる実験は、それらの見方を養うのに適した実験の一つである。しかし、一方において水—アルコール混合系で発熱が観察されることからわかるように、複雑な熱力学的挙動をとることも事実である。

そこで筆者は、水といくつかのアルコールの混合液について、体積変化や粘度、屈折率、密度等の物性や熱的エネルギーの変化を測定し、それらの相互関係を考察しようと試みた。

また、中学校学習指導要領では、水とアルコールの混合液から分留によってそれぞれの成分を分離する実験も加わったので、その素材研究として水とアルコールの混合液を蒸留し、その沸点図を書き、分留の適否との関係を考察しようとした。

2 試料及び測定方法

測定試料

(表1)に示したように、メタノール、エタノール、イソプロパノールの三種を使用した。

測定装置と実験方法

(1) 体積変化の測定装置と実験方法^{1) 2)}

25mlビュレットを用いて体積変化を測定する。水及びアルコールの必要量はピペットでとる。ビュレットやピペットはクロム硫酸液でじゅうぶん浄化し検定して使った。アルコールの必要量をピペットで取り、ビュレットに注ぎ入れゴム栓をして約10分後にその目盛を読みとる。

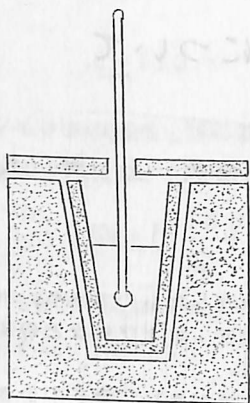
つぎに、水の必要量を別のピペットで取り、ビュレットに注ぎゴム栓をして2, 3回反転して混合さ

(表1) 使用アルコールの物性

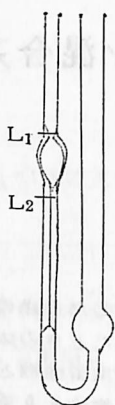
種類	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	(CH ₃) ₂ CHOH
V/V (%)	99	99.5	96
分子量	32.04	46.09	60.10
密度	0.801	0.797	0.783—0.794
沸点(°C)	64—66	78.3	81—83

(関東化学, 試薬一級)

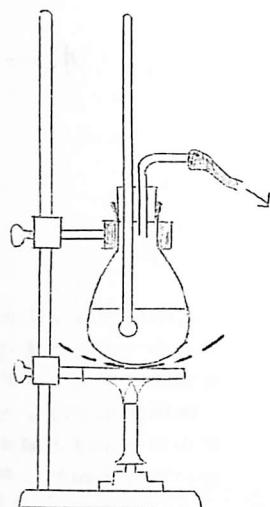
* 東頸城地区理科教育センター・直江津市立直江津中学校教諭



(図1) 熱量計



(図2) オストワルド粘度計



(図3) 蒸留装置一2

せる。約15分後にその目盛を読みとり体積変化を計算する。

なお、この実験では混合する液の体積の和が20mlになるようにした。

(2) 発熱変化量測定装置と実験方法

(図1)のように、発泡スチロールのブロックにスチロールカップがちょうど入るように穴をあけ、断熱及びスチロールカップの保持の働きをさせる。

温度計は検定し、それぞれの器差を求めておき、あとで補正する。

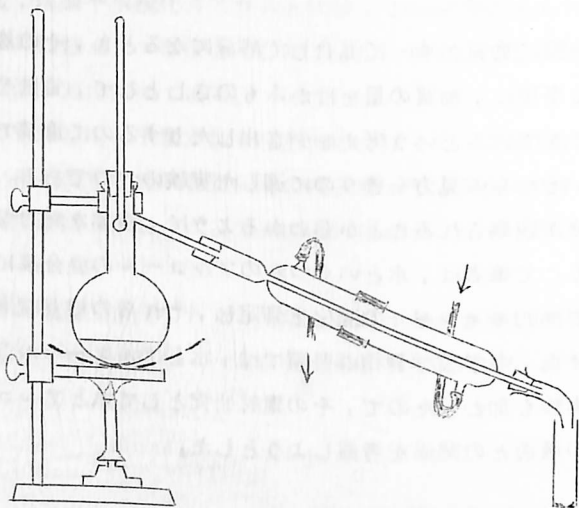
水を必要量測り、スチロールカップに入れて30秒ごとに5分間液温を測定する。

この中へあらかじめ別のスチロールカップに用意したアルコールの温度を読みとったのちすばやく混入し、温度計で約30秒間攪拌する。混合液の温度を30秒ごとに5分間測定する。

この実験では混合する液の体積の和が100mlになるようにして行ない、混合液の屈折率、粘度、密度を測定し室温も記録しておく。

(3) アッペ屈折計による屈折率の測定³⁾

屈折計のプリズム部分をガーゼに含ませたアルコール水で静かにふき清める。一滴の試料をピペットで滴下して視野の明暗の境界線が十字線と一致するように望遠鏡を調節し、一致した位置の屈折率を読みとる。アッペ屈折計は、少量の試料で簡単にしかも精度の高い測定ができる。



(図4) 蒸留装置一1

(4) オストワルド粘度計による粘度の測定⁴⁾

(図2)に示したようなオストワルド粘度計に測定に必要な液体の必要量を入れ、一定温度にしたのちL₁からL₂までの間を溶液が流下する時間t、溶媒が流下する時間t₀を測定する。(1)式に測定値を代入して溶液の相対粘度を計算する。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \dots \dots \dots (1)$$

(5) 化学天秤による密度の測定

じゅうぶんに乾燥したサンプルビン(約15ml容)の重さを化学天秤で秤量し、この中へ測定に必要な液体の必要量をピペットでとり秤量する。計算によって各液の密度(g/cm³)を求める。

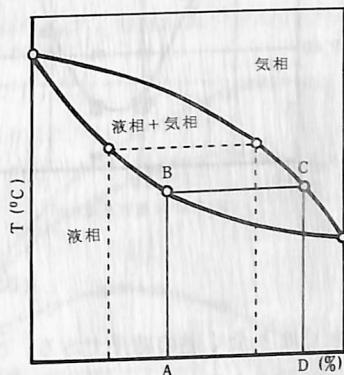
(6) 沸点図を作るための実験装置と実験方法

前記2)で作ったさまざまな種類の混合液50mlを枝付きフラスコに入れ(図4)のように装置する。加熱し蒸留物が液化して受け器に落ち始める温度を読みとる。約6mlの留出液が得られるまで蒸留を続け、その液の密度、粘度、屈折率などを測定する。

あらかじめ(5)の実験結果から作成しておいた濃度-密度曲線のグラフ(図13)から留出液中のアルコールの濃度をきめ(図5)に示したような沸点図の気相線の位置をきめる。

液相線は、初めの液の組成と沸点から書くことができる。

(図5)で濃度Aの液体を加熱するとB点で沸騰を始める。この蒸気の留出液の成分は(図13)によって濃度Dがわかり気相線のC点が決定される。



(図5) 単純二成分系の沸点図

(7) 蒸留曲線を作るための実験装置と実験方法

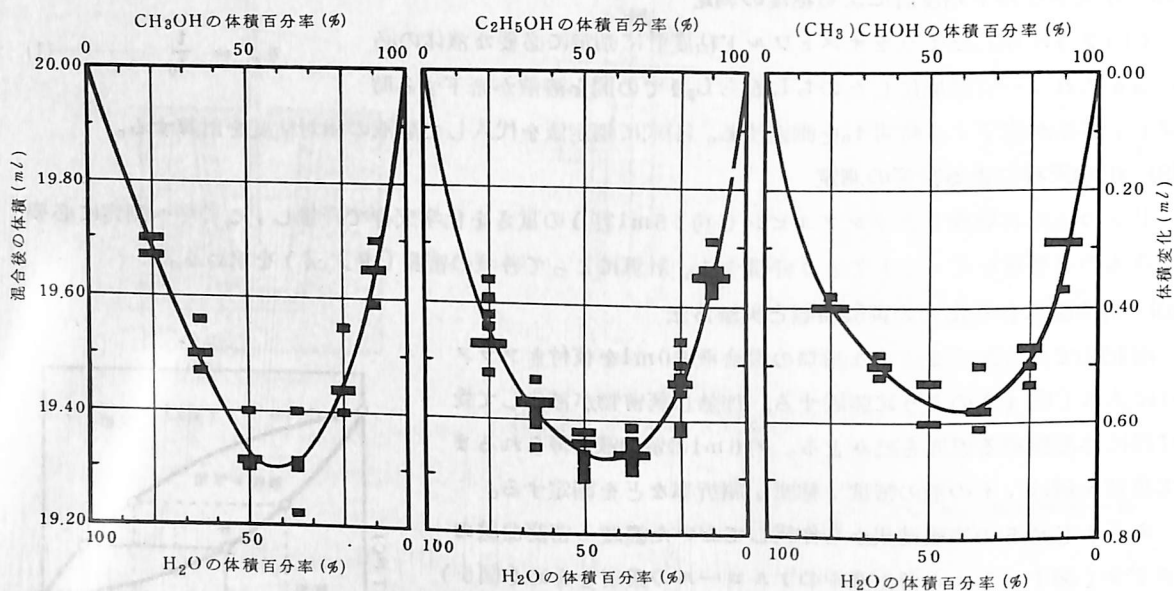
前記2)で作ったさまざまな混合液20mlと突沸防止用のガラス毛管(径0.5mmぐらいで1端を封入)をナス型フラスコに入れ(図3)のように装置し、加熱前の温度を読みとる。つぎに炎の強さを一定にしたガスバーナーで20mlの混合液が全部蒸発するまで加熱すると共に30秒ごとに温度を読みとる。

3 結果と考察

(1) 水-アルコール混合系における体積変化^{1) 2) 6) 7)}

水とアルコールを混合したときの体積は、水とアルコールの体積の和にならず若干減少する。水とアルコールの混合比をいろいろに変えて実験してみると、アルコール濃度が60%あたりで減少量の極大を示す。このことは、3種のアルコールにほぼ共通している。

水とアルコールが大小2種類の粒の単純な機械的混合によるものだと考えれば、この結果は水とアルコールがそれぞれ異なった大きさの粒子からできていることを示すものである。さらに、アルコールが多い時の体積の減少量が水の多い時の体積の減少量より大きいことから、アルコールの分子の大きさが水の分子の大きさよりやゝ大きいことが考えられる。これは分子式からも予想される分子の大小とも一致する。前記の単純なモデルで考えた場合、アルコールの分子が大きくなるにつれて減少量も大きくなるなければならないが、実験の結果はイソプロパノール、エタノール、メタノールの順序で減少量が大き



(図6) 水-アルコール混合系における体積変化

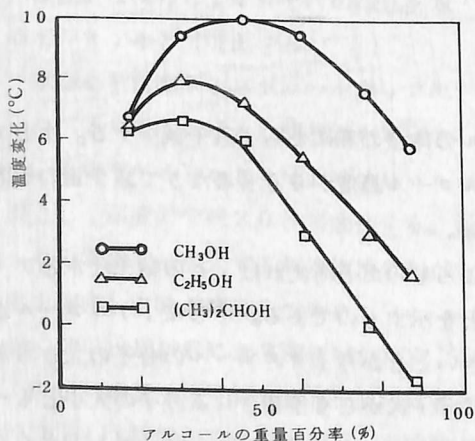
きくなり全く逆の結果である。この不一致は、単純な機械的混合では説明できない複雑な機構を持つことを示すものである。以下その原因とも考えられることをも含めて述べる。

(2) 水-アルコール混合系における熱エネルギー

水-アルコール混合系は、単純な機械的混合ではないことを示す現象として混合による発熱がある。

(図7)は、水とアルコールの混合比と上昇した温度の関係を示したものである。一般に水の分子には極性があり、水中では水素結合によって安定化しているといわれている。

水-アルコール混合系で発熱現象が観察されるのは水分子間の水素結合が切れて、アルコールの水酸



(図7) 水-アルコール混合系の温度変化

基との間に新しい結合ができ、系が安定したことを示すものと考えられる。一方、多くの溶解現象でみられるように、物質の粒子が切り離され吸熱がおこる場合がある。水-イソプロパノール混合系でイソプロパノールが多いときに吸熱が観察されるのは、水-アルコール混合系でも吸熱系のあることを示すものである。

実験値は、水分子が切り離されるときに吸収されるエネルギーと水分子がアルコール分子と結合するときに出すエネルギーの差と考えられる。

水の量が多くなると、水分子の切り離しが完全に行なわれず、吸熱がおこりにくくなるように思われる。

この影響を補正すると発熱のピークは、右寄りにず

れて体積変化のピークの位置とほぼ同じ位置にくるものと考えられる。アルコールの重量比が17%の測定値を使って、モル当りの発熱量 (ΔH) を計算し(表2)に示した。 ΔH は分子量の順に大きくなっており、水とアルコールの結合によって放出されるエネルギーは、メタノール、エタノール、イソプロパノールの順になる。この系の溶解熱は、アルコールの濃度が小さくなるにつれて大きくなり、じゅうぶんに希釈した溶液では一定値に漸近するといわれている。

(表2) モル当りの発熱量 (ΔH)

アルコール	測定値	文献値	() は条件
CH ₃ OH	-1.34	-1.59	(無限希釈)
C ₂ H ₅ OH	-1.88	-2.67	(無限希釈)
(CH ₃) ₂ CHOH	-2.36	-3.76	(無限希釈)

測定値が文献値に比べていくらか小さいのは、アルコール濃度の高い条件で測定したためである。一般に極性の強い異種分子が発熱して均一な溶液となり安定化する場合には、体積が減少するのが普通であるが(1)、(2)の結果から水-アルコール混合系もこの一般則にあてはまることがわかる。

(3) 屈折率について

(図8)に示したように、純粋な物質の屈折率を比較してみると、分子量の多いアルコールほど屈折率は大きい。混合物の屈折率の極大値は、それぞれの物質が単独に存在しているときの屈折率より大きくなる。

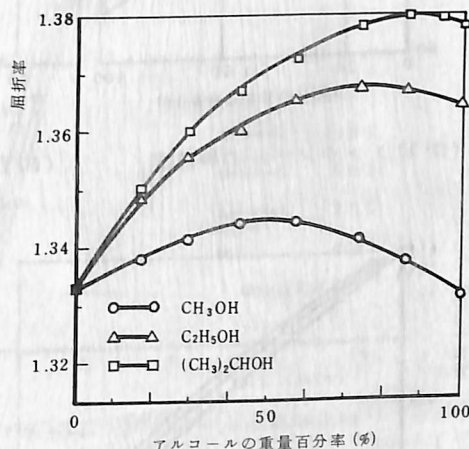
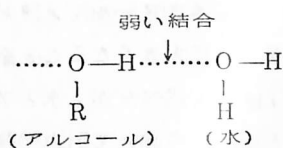
これは、混合によって異種分子間に弱い結合関係ができるため、より大きな分子状のものができたことを示すように考えられる。

(4) 粘度について⁶⁾

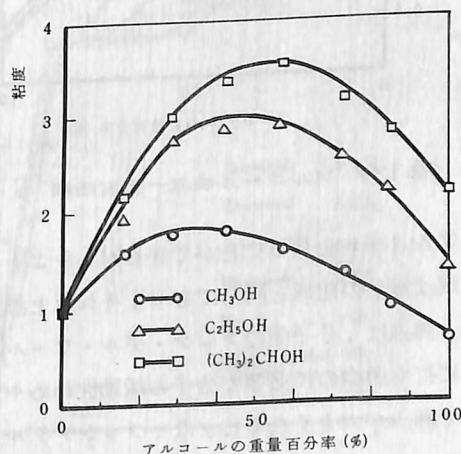
液体の性質である粘性は、一般的にいうとその分子の大きさや質量に関係する。

水とアルコールの混合比を連続的に変えて粘度を測定した結果を(図9)に示した。

混合液の粘度は、水やアルコールが単独で存在するときの粘度よりも大きくなる。粘度のピークの位置は混合による体積減少や発熱量のピークの傾向に似ている。混合によって粘度が増す理由は、水とアルコールの間に弱い結合関係ができて、より大きな会合粒子状のものができて粒子相互の引力が働くからだと考えられる。

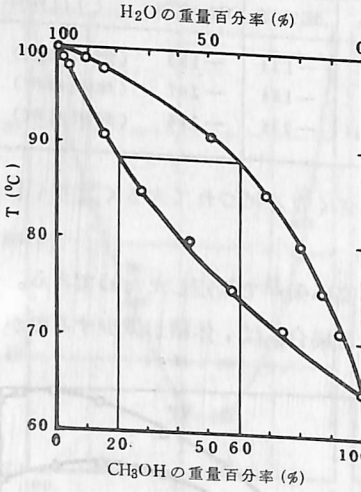


(図8) アルコール濃度-屈折率曲線

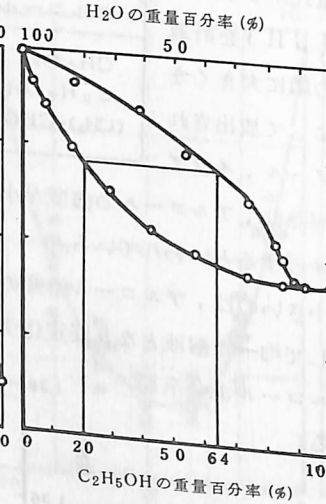


(図9) アルコール濃度-粘度曲線

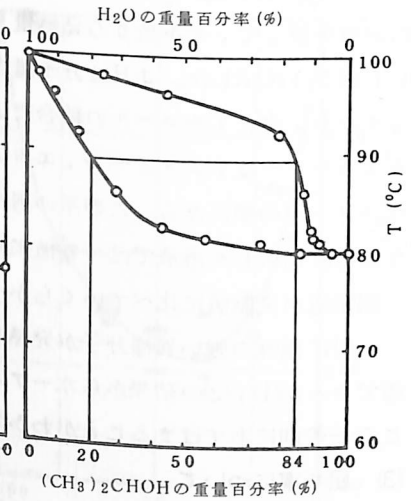
(5) 沸点図について^{5) 8)}



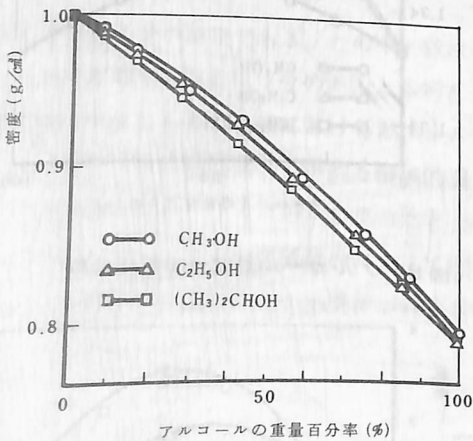
(図 11) メタノールの沸点図



(図 11) エタノールの沸点図



(図 12) イソプロパノールの沸点図



(図 13) アルコール濃度—密度曲線

実験(6)によって得た結果を(図 10, 11, 12)にまとめたものである。このグラフについて、アルコール濃度 20%のところを見ると、各アルコールともほぼ同じ温度で沸騰することがわかる。

このときでてくる蒸気の組成は、沸点と気相線の X 軸座標で示される。気相線の各アルコールの濃度をみると、メタノールは 60%、エタノールは 64%、イソプロパノールは 84% である。

このことは、分子の大きさや極性の強さが似ているほど分留がむずかしいことを示している。

また、水—エタノール混合系では、96%の組成で沸点が極小値を示す。このことは、かなり水を含んだアルコールの蒸留をくり返すことによって高い濃度の

アルコールを得ることができるが、およそ 96% に達するとこれをいくら蒸留してもでてくる蒸気の組成は液体の組成と同じであり、それ以上濃度の高いアルコールを分留することはできない。

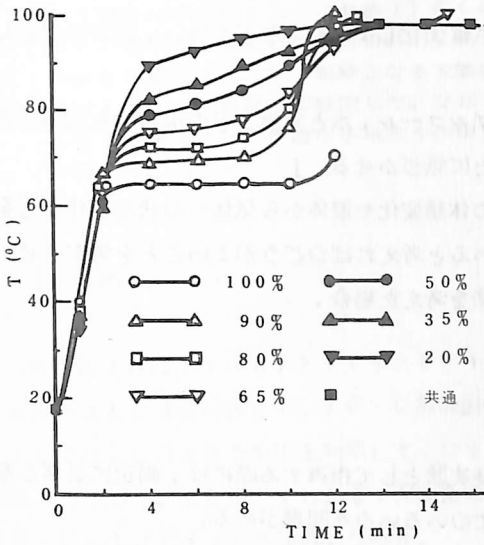
沸点は、分子間のファン・デル・ワールス引力(すべての分子は互に弱い引力をおよぼし合っている)に打ち勝つのに必要な分子の活動性のためやすくなる。イソプロパノール、エタノール、メタノールの順で沸点が大きくなることは、ファン・デル・ワールスの引力が分子量と共に大きくなることを示している。水にアルコールを混合していくと沸点が上昇するということは、(4)でも述べたが、水とアルコールの間に弱い結合関係ができることと、ファン・デル・ワールス引力とが同時に働いて引力が強められる

ためと考えられる。

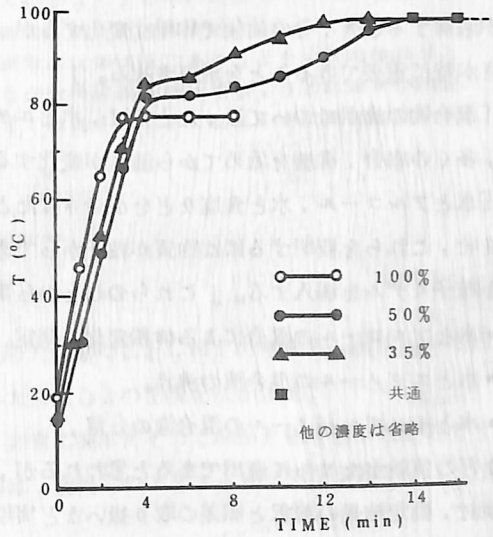
(6) 蒸留曲線について⁹⁾

実験(7)によって、3種のアルコールのさまざまな濃度の溶液について、蒸留曲線を書き(図14, 15, 16)にその結果をまとめた。沸点図からも予想されたように、メタノールの蒸留曲線では、プラトーの温度(沸点)は濃度と共に著しく変化する。

それに対してイソプロパノールでは、100%~65%までのプラトーはほぼ一定温度である。



(図14) メタノールの蒸留曲線



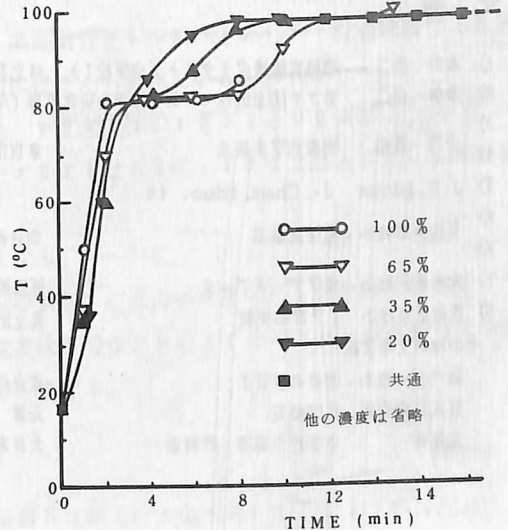
(図15) エタノールの蒸留曲線

エタノールでは、メタノールとイソプロパノールの中間の性質があらわれ、100%~80%ぐらいの組成では、プラトーはほぼ一定温度である。

エタノールやイソプロパノールで80%や65%の濃度のものが100%のものとプラトーが一致することは、80%や65%の溶液を蒸留して100%に近い濃度の溶液が得られることを示している。

これらのグラフは、イソプロパノール、エタノール、メタノールの順で分留が容易で、低濃度の溶液から高濃度の溶液が作られることを示している。

このことは、(5)の(図10, 11, 12)からもわかることである。



(図16) イソプロパノールの蒸留曲線

4 おわりに

本研究の内容について中学校理科学習への適用を考え、中学校学習指導要領の内容について検討してみた。指導要領の内容(1),物質の特性,ア.(ウ)ウ。(イ),内容(5),物質の三態,ア.(ア)などに特に関係深いと思われる。それぞれの解説をみると,

「水とアルコール,水と食塩などを混合するとき,その溶液の体積が混合する前のそれぞれの体積の和になっていないが,溶液の重さはそれぞれの重さの和になっていることを気づかせる。また,氷やろうが融解するとき,その前後で体積は変化するが,重さは変化しないことなどを扱い,物質の量として重さが特に重要であることを理解させる。」

「混合物の沸点については,たとえば,水とエチルアルコール,水と食塩などの混合物を加熱するとき,多くの場合,沸騰を始めてから温度が変化することに気づかせる。」

「水とアルコール,水と食塩などを混合させたときの体積変化や液体から気体への状態変化などを観察させ,これらを説明するには物質が粒子からできていると考えればつごうがよいことを考察させ,単純な粒子モデルを導入する。」これらのことから実験法を考えた場合,

- 水とアルコールの混合による体積変化の測定。
- 水とエタノールの混合液の沸点。
- 水とイソプロパノールの混合液の分留。

などの実験がたゞちに適用できると思われるが,生徒実験として指導する際には,測定に必要な器具の検討,測定結果の解釈と誤差の取り扱いなど実際面でのいろいろな問題がある。

今後,具体的な指導例を組み授業実践の研究へと進めて行きたいと思う。

文 献

- | | | | | | |
|----|------------|--------------------------|----------|--------|-----------|
| 1) | 本田 良二 | 理科実験講習テキスト(中学校I) | 県立教育センター | (1970) | P17 |
| 2) | 本田 良二 | 第27回全国理セン研究協議会研究集録(化学部会) | | (1970) | PP78-81 |
| 3) | | | | | |
| 4) | 千原 秀昭 | 物理化学実験法 | 東京化学同人 | (1968) | PP27-32 |
| 5) | J.P. Idoux | J. Chem. Educ. 46 | | (1969) | P532 |
| 6) | 黒田寿雄ほか | 化学実験II | 朝倉書店 | (1965) | P75 |
| 7) | 大木道則ほか | 化学データブック | 培風館 | (1970) | PP73-74 |
| 8) | | | | | |
| 9) | 植田正家ほか | I P Sの実験 | 共立出版 | (1970) | PP134-145 |
| | . その他の主な文献 | | | | |
| | 藤代亮一ほか | 溶液の性質I | 東京化学同人 | (1970) | |
| | 日本化学会編 | 化学便覧 | 丸善 | (1966) | |
| | 文部省 | 中学校指導書 理科編 | 大日本図書 | (1970) | |