

メタノールの蒸気圧と蒸発熱

2006年8月29日

Vernier社のセンサには様々なものが用意されていますが、その中で圧力センサがあります。ボイルの法則やシャルルの法則を実験で確認するのはなかなか難しいのですが、この圧力センサがあると非常に簡単に気体の圧力を測定できます。しかも、Vernier社のインターフェイスを使えば、複数のセンサをパソコンに繋ぐことができ、これらのセンサからの情報を同時に収集し、相互の関係を解析することができます。

今回は、メタノールの蒸気圧の温度変化を測定し、そこからメタノールの蒸発熱を決定するという実験を行いました(正確には、高校生に行って貰いました、というのが正しいですが)。

実験は、図.1のように、インターフェイス (Go! Link) でパソコンに接続した温度センサを水浴 (500mlのビーカーを使いました) に、水浴中に入れた 100mlの三角フラスコと圧力センサを繋ぎ、三角フラスコ内に注射器を使ってメタノールを注入し、水浴の温度を色々変えて、三角フラスコ内が気液平衡状態になってところを見計らって、温度と圧力を測定していくというものです。

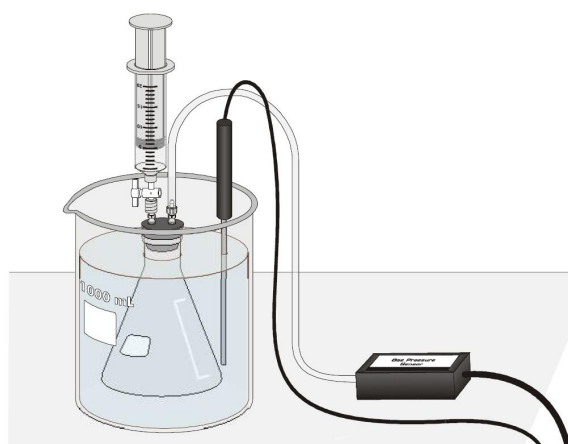


図. 1:

実際の実験結果は表.1の通りになりました。尚、室温は 24.6 °C で一定で、大気圧は、101.61 kPa でした。

表 1: 空気-メタノール混合ガスの全圧の温度変化

実験	1	2	3	4	5
温度 (°C)	24.6	11.5	32.2	4.6	40.7
測定圧 (kPa)	114.38	100.90	120.7	96.65	127.64

表.1の測定圧には、空気の圧力も含まれるので、これを引いた残りメタノールの蒸気圧ということになります。ところで、空気も温度によって圧力が変化しますので、各温度に於ける空気圧は室温での値とは異なるということに注意しなければなりません。理想気体の圧力と絶対温度の関係は、シャルルの法則が成立します。シャルルの法則とは、絶対温度 T_1 [K] で圧力が p_1 [kPa] の一定量の理想気体があり、絶対温度 T_2 [K] に変えたとき気体の圧力が p_2 [kPa] に変化したとした場合、これらの間には、

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

が成立するというものです。この式を使って、空気を理想気体と考えて、三角フラスコ内の温度が変化した場合、その中に含まれる空気の圧力が何 [kPa] になるかが、補正されるので、測定したフラスコ内

の全圧から温度補正した空気の圧力を引けば、各温度に於けるメタノールの蒸気圧が求まります。その結果が、表.2 です。

表 2: メタノールの蒸気圧の温度変化

実験	1	2	3	4	5
温度 (°C)	24.6	11.5	32.2	4.6	40.7
絶対温度 (K)	297.7	284.6	305.3	277.7	313.8
測定圧 (kPa)	114.38	100.90	120.7	96.65	127.64
空気圧 (kPa)	101.61	97.14	104.2	94.78	107.11
蒸気圧 (kPa)	12.77	3.76	16.50	1.87	20.53

以上の結果より、メタノールの蒸気圧が温度と共にどのように変化するかをプロットしたもの(データ収集及び解析ソフトである Vernier 社の LoggerPro を使いました)が、図.2 です。温度が高くなると蒸発量が増えますから、それだけメタノールの蒸気圧が大きくなることを確認できます。

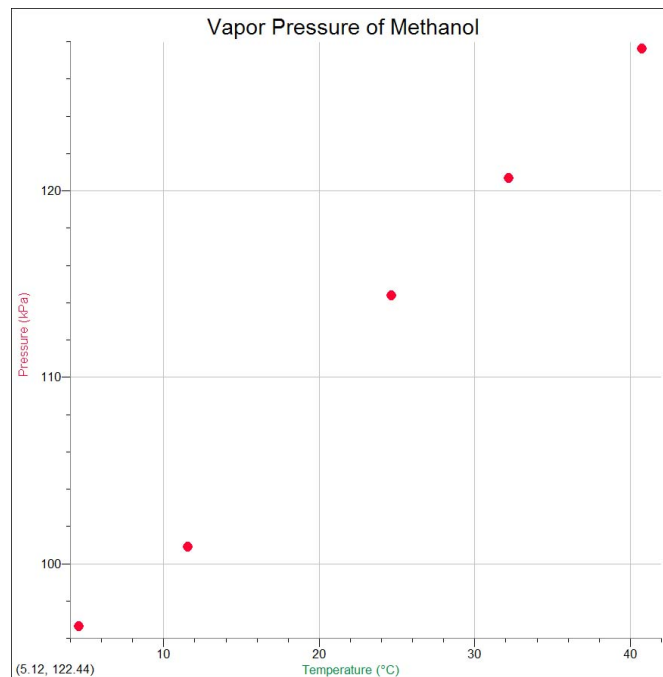


図. 2: メタノールの蒸気圧の温度変化

さて、蒸気圧 p と絶対温度 T に関しては、

$$\ln p = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} + B$$

という関係式 (Clausius-Clapeyron の式) が成り立ちます。ここで、 $\ln p$ は蒸気圧 p の自然対数で、 ΔH_{vap} は蒸気熱で、 R は気体定数 (8.31 J/(mol·K))、 B は正の定数です。この式を、変数 $\frac{1}{T}$ に関する 1 次式の形で書き換えると

$$\ln p = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \frac{1}{T} + B$$

となりますから、 $\frac{1}{T}$ に対して、 $\ln p$ をプロットして、1 次関数を作ると、傾きが $\frac{\Delta H_{vap}}{R}$ を示すことになり、蒸気熱が求められることになる訳です。このような作業も、LoggerPro を使えば、ごく簡単に行うことができます。データの変換と、1 次式で補間した結果のグラフが、図.3 です。

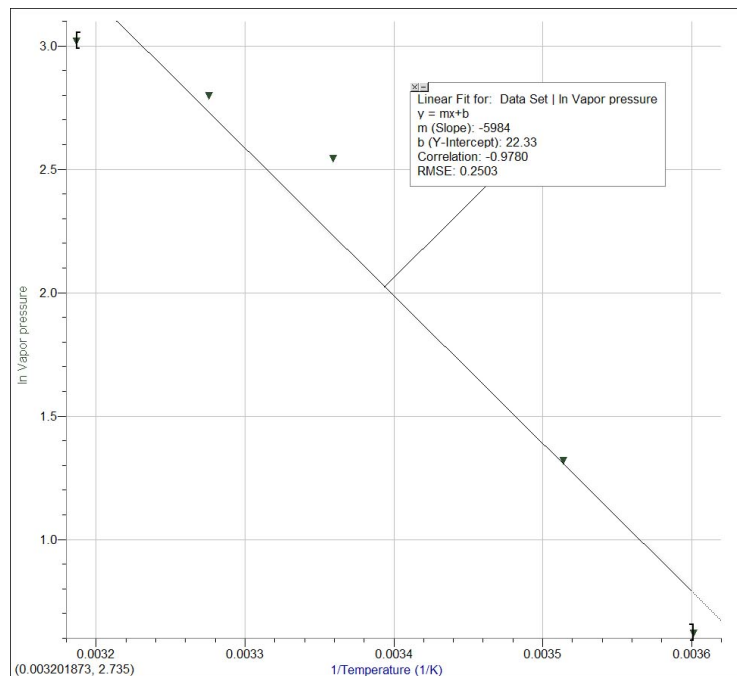


図. 3: $\ln p$ vs $1/T$ のグラフ

グラフの傾き m の値は、 -5984 と決定されましたので、求めるメタノールの蒸気圧 ΔH_{vap} は

$$\Delta H_{vap} = \frac{5984 \times 8.3145}{1000} = 49.75 \text{ kJ/mol}$$

となります。実際のメタノールの蒸気圧は 35.3 kJ/mol ですから、大分違いましたが、低温度のところを棄却すれば、 40 kJ/mol 程度になりますから、まあまあの結果とすべきかも知れません。