

エタノール水溶液の密度測定に関するマイクロスケール実験

中 川 徹 夫

Microscale Experiments on Determining Densities of Ethanol Aqueous Solutions

NAKAGAWA Tetsuo

Abstract

Nine ethanol aqueous solutions (10.0-90.0 mass % of ethanol at intervals of 10.0 mass %) have been prepared and their densities have been determined at room temperature using microscale experiments. An electronic balance and 5mL graduated cylinders have been used as equipment. Observed densities of these solutions are in agreement with reference data. In this procedure, the least amount of ethanol aqueous solutions is ca. 1.2mL and it takes ca. 2 minutes to measure the mass and volume of each solution. That is, both the amount of reagents and the experiment time are reduced in comparison with the traditional experiment. Moreover, using our density data, molarities and excess molar volumes are estimated over the whole concentration range, and they are both satisfactory. Therefore, it has been found that our methods of determining densities of ethanol aqueous solutions are useful and informative as teaching materials for high school science and university chemistry.

キーワード：マイクロスケール実験、密度、エタノール水溶液、モル濃度、過剰モル体積

Key words: microscale experiment, density, ethanol aqueous solution, molarity, excess molar volume

1 はじめに

物質の密度は最も基本的で身近な物理量の一つであり、次式により算出できる。

$$d = \frac{m}{V} \quad (1)$$

ここで、 d は密度、 m は質量、 V は体積である。

中学校理科では、密度の測定試料として固体が使用されている。しかし、前報¹⁾でも述べたように、固体の密度測定には種々の問題を伴う。そこで、測定試料に液体を使用すれば、実験操作がはるかに簡便になる。加えて、電子天秤（最小測定値0.01 g）とガラス製メスシリンダー（容積 5 mL または 10 mL）を用いたマイクロスケール実験²⁻⁶⁾の導入により、試薬使用量の減少と実験時間の短縮が期待できる。

中学校の理科授業で密度測定を生徒実験として実践する場合には、安全上の配慮から、危険性・毒性の低い試料（試薬）を使用する必要がある。前報¹⁾では、エタノールおよび水（蒸留水）を試料とし、常温でそれぞれの密度をマイクロスケール実験の手法により測定した。その結果、エタノールと水の密度の実測値は、いずれも文献値に近い値が得られた。1回の密度測定に使用した試薬最小量は1.5 mL 程度であり、所要時間は約2分であった。これより、通常実験と比較して試薬使用量が1/10以下に減少し、実験時間も上皿天秤を用いた場合よりも1/5程度に短縮し、中学校理科教材としての有用性が認められた。

2種類の液体を混合して生じた溶液（二成分系液体混合物）の体積は、マイクロスケール実験の手法により直接測定することができる。エタノールと水は任意の割合で混合し、混合後の体積が混合前の体積の和よりも減少する^{7,8)}。著者はすでに、エタノールと水の混合に伴う体積変化に関するマイクロスケール実験教材を開発・改良し、混合前のエタノールと水の体積の和が4～10 mL と微量であっても、有意な体積減少が認められることを明らかにした⁹⁻¹¹⁾。

二成分系液体混合物の体積は、密度の値からも算出可能である^{10,11)}。また、密度の値が既知であれば、質量分率やモル分率などの濃度を変換式^{13,14)}を用いて高等学校の化学で扱われるモル濃度へと変換でき、大学の物理学（物性論）や化学（溶液化学）で扱われる過剰モル体積^{10,11)}や部分モル体積¹⁵⁾も推算できる。このように、二成分系液体混合物の密度測定は、中学校から高等学校、大学と幅広い校種で活用できる教材である。しかし、これまでにマイクロスケール実験の手法を用いた二成分系液体混合物の密度測定に関する実験教材の開発・改良の報告は見当たらない。

前述の通り、著者はこれまでに純液体であるエタノールおよび水の密度測定に関するマイクロスケール実験¹⁾やエタノールと水の混合に伴う体積変化のマイクロスケール実験⁹⁻¹¹⁾に関して教材開発・改良を行ってきた。これらの先行研究の成果を踏まえ、本研究では二成分系液体混合物である種々の濃度のエタノール水溶液を調製して、それらの密度をマイクロスケール実験の手法により測定し、中学校理科の授業教材としての有用性を検討した。さらに、本教材の

発展的な内容として、高等学校や大学の授業における活用方法に関しても考察した。

2 実験

2-1 試薬と器具

試薬としては、前報¹⁾同様、和光純薬 1 級のエタノールおよび ADVANTEC 社製の蒸留水製造装置アクエリアス RFD240NA で調製した水を使用した。質量測定には、METTLER TOLEDO 社製の電子天秤 PL 202-s (最小測定値 0.01 g) を用いた。体積測定には、SIBTA 社製の 5 mL ガラス製メスシリンダー (カスタム A、JIS クラス A) を用いた¹⁵⁾。

2-2 エタノール水溶液の調製

室温で、濃度の異なる 9 種類のエタノール水溶液 (10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0、70.0、80.0、90.0 質量%濃度) を、それぞれ 20.00 g ずつ調製した。

10.0 質量%エタノール水溶液については、まずピーカーにエタノールを 2.00 g 秤量し、続いて蒸留水を加えて、全体の質量を 20.00 g (蒸留水の質量は 18.00 g) として調製した。エタノール、水それぞれを個別に秤量した後に混合する方法は避けた。理由は、容器の器壁や底部にエタノールや水が残存する可能性が考えられるためである。その後、約 5 分間ガラス棒で十分に攪拌し、さらに約 5 分間静置した後にケニス社製の 30 mL ポリ滴瓶に入れて保存した。他の濃度のエタノール水溶液に関しても同様の方法で調製した。

なお、密度測定後のエタノール溶液は、反復して使用した。

2-3 操作

エタノール水溶液の質量と体積測定は、いずれも室温下で実施した。測定方法は、前報¹⁾とほぼ同様である。

まずメスシリンダーの質量 m_C を、電子天秤を用いて測定した。つぎに、メスシリンダーに、約 1.2 mL から 4.9 mL の範囲でエタノール水溶液を入れ、全質量 m_{C+A} を測定した¹⁶⁾。そしてメスシリンダー内のエタノール水溶液の質量 m を、

$$m = m_{C+A} - m_C \quad (3)$$

により算出した。続いて、メスシリンダー内のエタノール水溶液の体積 V を、最小目盛りの 1/10 である 0.01 mL の位まで測定した。 m と V より、密度 d を式(1)により算出した。この操作を 20 回反復して d の平均値 \bar{d} と標準誤差 σ_{SE} を計算し、結果を $(\bar{d} \pm \sigma_{SE})$ の形に整理した (これを実測値 A とする)。

式(1)を変形すれば

$$m = dV \quad (4)$$

となり、質量 m は体積 V に比例し、比例定数 (傾き) d が密度に相当する。そこで、各エタノール水溶液に関して m - V グラフを作成し、最小二乗法により m を V で式(4)に回帰して d を算

出した（これを実測値 B とする）。本研究では、以上のような2種類の方法を併用した。

3 結果と考察

3-1 エタノール水溶液の質量と体積

各エタノール水溶液に関して実測した質量 m と体積 V の関係を、図1に示す。

図1より、いずれのエタノール水溶液に関しても、 m と V の間には比例関係が成立していることが認められる。いずれの場合も相関係数は極めて1に近く（0.999以上）、両者の間には強い正の相関がある。エタノール水溶液の濃度（質量%）の増加に伴い、直線の傾きは減少し

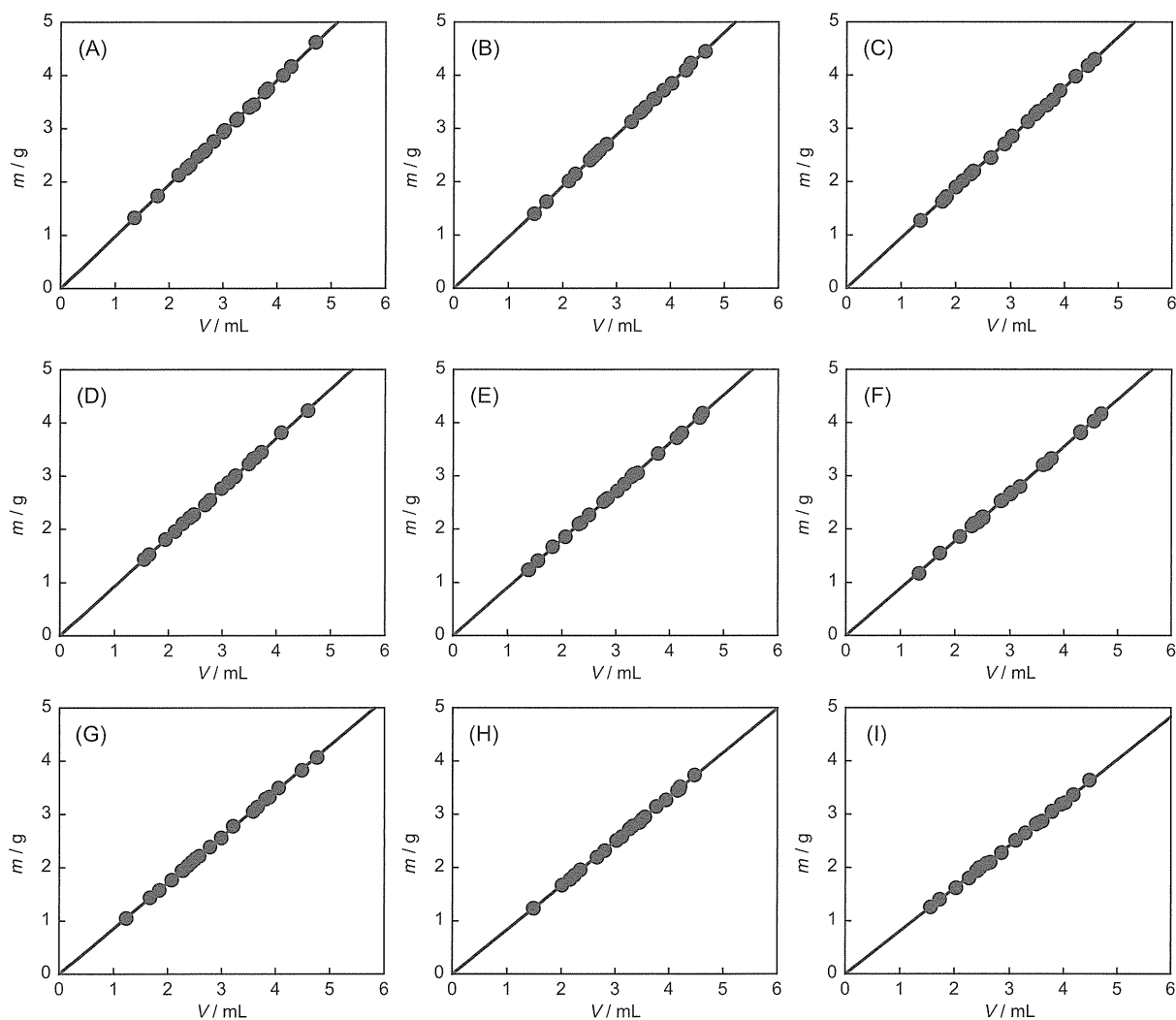


図1 エタノール水溶液の質量 m と体積 V の関係

(A) 10質量%, (B) 20質量%, (C) 30質量%, (D) 40質量%, (E) 50質量%,
(F) 60質量%, (G) 70質量%, (H) 80質量%, (I) 90質量%エタノール水溶液。
直線は最小二乗法により算出した回帰直線(4)を表し、傾きが密度 d に相当する。

表 1 室温におけるエタノール水溶液の密度 d (単位: $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

質量%	0.00 ^{d)}	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
実測値 A ^{a)}	0.991 ± 0.001	0.978 ± 0.001	0.962 ± 0.001	0.943 ± 0.001	0.927 ± 0.001	0.906 ± 0.001
実測値 B ^{b)}	0.990 ± 0.001	0.978 ± 0.001	0.962 ± 0.001	0.944 ± 0.001	0.927 ± 0.001	0.905 ± 0.001
文献値 ^{c)}	0.99705	0.98040	0.96636	0.95064	0.93145	0.90982
質量%	60.0	70.0	80.0	90.0	100 ^{d)}	
実測値 A ^{a)}	0.888 ± 0.001	0.859 ± 0.001	0.832 ± 0.001	0.805 ± 0.001	0.779 ± 0.001	
実測値 B ^{b)}	0.888 ± 0.001	0.859 ± 0.001	0.832 ± 0.001	0.805 ± 0.001	0.780 ± 0.001	
文献値 ^{c)}	0.88696	0.86337	0.83908	0.81360	0.78504	

a) 個々の測定値 m 、 V から式(1)を用いて算出した d の平均値。複号 (±) の後に標準誤差を示す。

b) 最小二乗法により m を V で式(4)に回帰して得られた係数。複号 (±) の後に標準誤差を示す。

c) 25℃の値、文献17より引用。d) 文献1より引用。

ている。これより、高濃度のエタノール水溶液ほど、密度が減少することが示唆される。

3-2 エタノール水溶液の密度

エタノール水溶液の密度の実測値を、前報¹⁾の結果とともに表1に示す。

表1において、エタノール水溶液の密度の実測値 A と B は互いによく一致している。また、いずれの測定値に関しても密度の実測値の標準誤差は $\pm 0.001 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ と極めて小さく、実験結果の再現性が認められた。さらに、密度の実測値は、25℃における文献値とも有効数字2桁の範囲内で一致している。これより、比重瓶（ピクノメーター）のような精密な実験器具ではなく、メスシリンダーを使用したにも関わらず、比較的正確に密度を測定できることが判明した。

各々のエタノール水溶液の1回の密度測定に要した時間は、前報¹⁾の場合と同様に約2分であった。これより、中学校理科の1校時間50分の授業時間内で、各水溶液の密度を少なくとも2回ずつ測定できる。また、エタノール水溶液の最少使用量は約1.3 mLであり、このような少量の試料でも密度測定が可能であった。

前報¹⁾でも述べたように、中学校理科では最小二乗法に関しては取り扱わない。そこで図1の m - V グラフ作成には、できるだけ誤差が小さくなるように原点を通る直線を引き、その傾きから密度 d を求めるように生徒に指導すればよい。

このように、マイクロスケール実験の手法を用いれば、エタノールの水溶液の密度が簡便、迅速かつ比較的精度良く測定できることが明らかとなり、教材としての有用性が認められた。

3-3 エタノール水溶液の濃度変換

溶液の単元を学習するにあたり、濃度に関する知見は不可欠である。中学校理科で扱われる濃度は、質量百分率（質量%）のみである。これに対して、高等学校や大学の化学では、これに加えて、モル分率やモル濃度についても学習する。そこで、本教材を高等学校や大学の授業

で活用するための発展的な内容として、エタノール水溶液の濃度変換を試みた。

二成分系液体混合物（両成分をそれぞれ 1, 2 とする）において、成分 1 の質量分率（これを百倍した値が質量百分率） w_1 、モル分率 x_1 、モル濃度 c_1 は、次式により定義される^{12,13)}。

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (5)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (6)$$

$$c_1 = \frac{n_1}{V} \quad (7)$$

ここで、 m は質量、 n は物質量、 V は体積である。また、添字 1 および 2 はそれぞれ成分 1 および 2 に関する物理量を、添字無しは系全体の物理量を意味する。

濃度の変換公式^{12,13)}を用いると、次式のように w_1 を x_1 や c_1 に変換できる。

$$x_1 = \frac{w_1 M_2}{w_1 M_2 + (1 - w_1) M_1} \quad (8)$$

$$c_1 = \frac{w_1 m}{M_1 V} = \frac{w_1 d}{M_1} \quad (9)$$

ここで、 M はモル質量、 d は密度である。

以下の議論では、成分 1 をエタノール、成分 2 を水とする。両者のモル質量はそれぞれ $M_1 = 46.068 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $M_2 = 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり¹⁰⁾、これらの値を式(8)に代入して w_1 を x_1 に変換した。さらに、今回測定したエタノール水溶液の密度¹⁸⁾および密度の文献値¹⁷⁾を用いて、 w_1 を c_1 に変換した。結果を図 2 に示す。

図 2(A)において、両者の間に線形性が成立しない。これは、式(8)におけるモル質量の相違、換言すれば、1 分子あたりの質量の相違に起因する。溶液の混合に伴う物性の変化を定量的に

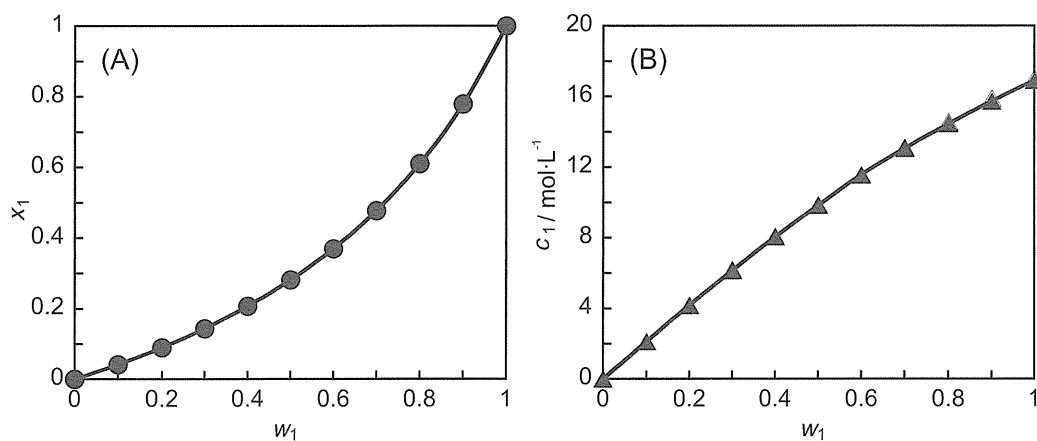


図 2 エタノール水溶液の濃度変換

(A) w_1 から x_1 への変換

(B) w_1 から c_1 への変換

● : 計算値, ▲ : 計算値 (本研究で測定した密度を使用), △ : 計算値 (文献値¹⁷⁾を使用).

議論する際、質量よりも物質量が重要となる。従って、このような換算を必要とされる場合が多い。また、図2(B)においても、両者の間には線形性が成立しない。式(9)で M_1 は定数だから、線形性の破綻は、エタノール水溶液の組成変化に伴う密度の変化を反映している。なお、 w_1 を c_1 に変換した際、図2(B)からも明らかなように、本研究で測定した密度を用いて変換した結果と文献値を用いて変換した結果では、ほとんど差異が認められなかった (\triangle と \blacktriangle が重複しているため、図上に \triangle は出現しない)。これより、 w_1 から c_1 への変換の際、本研究で得られた密度の実測値が有用であると判断できる。

3-4 エタノール水溶液の過剰モル体積

理想溶液からの隔たりの指標となる過剰モル体積は、次式により算出できる^{10,11)}。

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2}{d} - \left[\frac{x_1 M_1}{d_1} + \frac{(1 - x_1) M_2}{d_2} \right] \quad (10)$$

式(8)と式(10)を用いて、今回測定したエタノール水溶液の密度および密度の文献値¹⁷⁾を用いて、エタノール水溶液の過剰モル体積 V_m^E を全濃度範囲にわたり算出した。結果を図3に示す。

図3(A)は V_m^E の w_1 依存性を、図3(B)は V_m^E の x_1 依存性を示す。全濃度範囲にわたり V_m^E は負の値になり、エタノールと水の混合に伴い体積減少が生じることを示唆している。また $w_1 = 0.60$ ($x_1 = 0.37$) において、 V_m^E に極小値が出現する。これより、エタノールと水の物質量比(分子数比)をほぼ2:3の割合で混合した場合に、最も体積減少が顕著であることがわかる。

エタノール水溶液の密度の実測値および文献値を用いてそれぞれ V_m^E を算出した結果、とりわけ $x_1 = 0.3 - 0.4$ の濃度範囲で、両者の間に不一致が見られた。この原因として、密度を温度コントロールせずに常温で測定したために生じた測定値の揺らぎや、使用したメスシリンダーの精度の低さなどが考えられる。しかし、両者の濃度依存性の傾向は一致している。 V_m^E の算出に必要な式は、式(8)と(10)のみで、高等学校でも使用できる。よって、エタノール水溶液

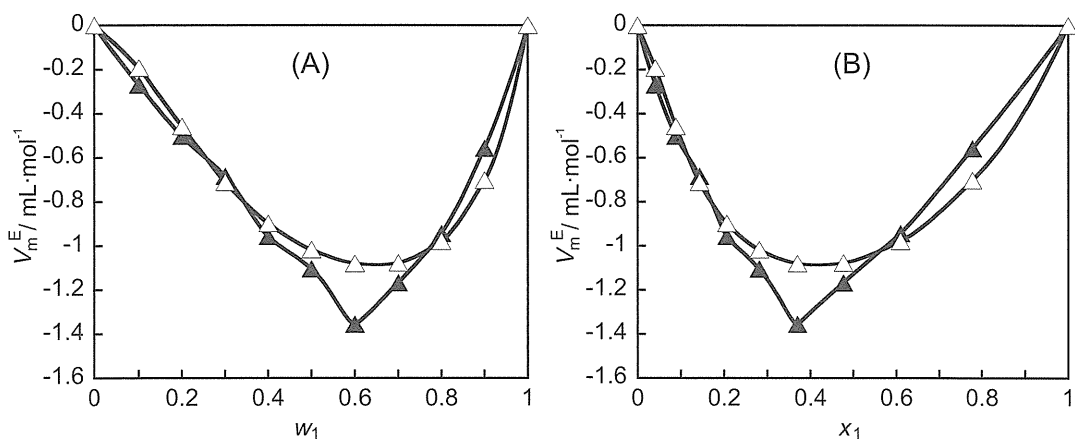


図3 エタノール水溶液の過剰モル体積 V_m^E

(A) w_1 依存性

(B) x_1 依存性

\blacktriangle : 計算値 (本研究で測定した密度を使用), \triangle : 計算値 (文献値¹⁷⁾を使用).

の密度のデータを用いた V_m^E の算出を、高等学校や大学の物理学・化学の授業で取り扱うことは可能である。

V_m^E と混合前のエタノールと水の体積が既知であれば、生じたエタノール水溶液の体積が算出できる。例えば、常温でエタノールと水をそれぞれ3.00 mL ずつ混合した場合を想定する。エタノールと水の密度の実測値およびモル質量の値を用いて全物質質量 n とモル分率 x_1 を計算すると、それぞれ $n = 0.21575 \cdots \text{mol}$ 、 $x_1 = 0.235$ となる¹⁹⁾。 $x_1 = 0.235$ の場合の V_m^E を図 3 (B) で内挿により求めると、 $V_m^E = -1.014 \cdots \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。これより V_m^E は、 $V_m^E = (0.21575 \cdots \text{mol}) \cdot (-1.014 \cdots \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}) = -0.2187 \cdots \text{mL}$ となる。これより、混合後の体積を、 $3.00 \text{ mL} + 3.00 \text{ mL} - 0.2187 \cdots \text{mL} = 5.78 \text{ mL}$ と推算できる。この値は、マイクロスケール実験により、エタノールと水を室温下で3.00 mL ずつ混合した場合に得られた実測値 5.77 mL ^{10,11)} とよく一致した。

以上のように、 V_m^E を用いてエタノール水溶液の密度測定の結果と、エタノールと水の混合に伴う体積減少の結果を比較・検討するのも、教材論の立場からは非常に興味深い。実験操作は極めて単純であり、計算にも複雑な数式を要しないので、高等学校や大学の物理学・化学の教材として応用できる内容であろう。

4 おわりに

種々の濃度のエタノール水溶液の密度を、マイクロスケール実験の手法により測定した。その結果、少量の試薬量で簡便かつ迅速に密度を測定することができ、実測値も文献値に近い値が得られた。1回の密度測定に要した時間はおよそ2分であり、1.2 mL 程度の少量の試薬でも測定可能であることが判明した。

以上のように、本手法は中学校理科の実験教材として極めて有用性が高いと考えられる。エタノール水溶液の密度の測定値を用いて、濃度変換や過剰モル体積の算出も可能であり、高等学校や大学の物理学・化学の教材としての応用も可能である。

本研究の一部は、科学研究費補助金 [中川徹夫 代表、基盤研究(C) 20500748] および2011年度神戸女学院大学人間科学部教育研究助成金 [中川徹夫 代表] により行われた。また、実験および授業実践の準備に、椎葉昌美嘱託教学職員の協力を得た。ここに謝意を表する。

文献と註

- 1) 中川徹夫：「マイクロスケール実験によるエタノールと水の密度測定」, 神戸女学院大学論集, **58**(1), 113-122 (2011).
- 2) 日本化学会編 (荻野和子代表)：「マイクロスケール化学実験」, 日本化学会, 2003年.
- 3) M. M. Singh, R. M. Pike, and Z. Szafran: "Microscale and Selected Macroscale Experiments for General and Advanced General Chemistry," John Wiley & Sons Inc., New York, 1995.
- 4) J. Skinner: "Microscale Chemistry," The Royal Society of Chemistry, London, 1997.
- 5) K. L. Williamson and J. G. Little: "Microscale Experiments for General Chemistry," Houghton Mifflin, Boston, 1997.

- 6) 芝原寛泰, 佐藤美子, 「マイクロスケール実験」, オーム社, 2011年.
- 7) 荒川泓, 「4℃の謎」, 北海道大学図書刊行会, 1991年.
- 8) 中川徹夫, 「分子性液体の混合に伴う体積の非加成性」, 群馬大学教科教育学研究, (3), 49-56 (2004).
- 9) 中川徹夫, 「液体の混合に関するマイクロスケール化学実験—エタノール—水の混合に伴う体積減少—」, 理科の教育, **56**(8), 566-569 (2007).
- 10) 中川徹夫, 「アルカノール—水混合物の体積: 密度または過剰体積から算出した計算値とマイクロスケール実験による実測値との比較」, 神戸女学院大学論集, **57**(2), 99-107 (2010).
- 11) T. Nakagawa, "Microscale Experiment on Decreases in Volume when Forming Binary Liquid Mixtures: Four Alkanol Aqueous Solution," *Chemical Education and Sustainability in the Global Age*, Springer, *in press*.
- 12) T. Nakagawa, "Concentration Units on the Table," *Educ. Chem.*, **35**(4), 108-109 (1998).
- 13) 中川徹夫, 「2成分系溶液の濃度の相互変換式」, 理科の教育, **51**(6), 406-407 (2002).
- 14) T. Nakagawa, "Determination of Partial Molar Volumes for Binary Solutions via Excess Molar Volumes," *J. Sci. Educ. Jpn.*, **24**(3), 179-186 (2000).
- 15) 文献1では、容積5 mLと10 mLのメスシリンダーを併用している。しかし、密度測定に必要な液体の体積は5 mL未満で十分であるため、10 mLのメスシリンダーの使用は避けた。
- 16) 文献1では、メスシリンダーに、約1.5 mLから6.0 mLの範囲でエタノールおよび水を入れた。しかしその後、1.5 mL以下でも密度測定が可能であることが判明したため、下限を1.2 mLに修正した。また、今回の実験では容積5 mLのメスシリンダーのみを使用したので、上限を4.9 mLとした。
- 17) W. M. Haynes (ed.), "Density of Ethanol—Water Mixtures," *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 2011, Section 15, p. 45.
- 18) 今回の測定で得られたエタノール水溶液の密度は、実測値AとBでほとんど相違が認められなかった。それゆえ、濃度変換や過剰モル体積の算出には、実測値Aを用いた。
- 19) 二成分系液体混合物の混合前の体積から全物質質量とモル分率を算出する方法については、文献10の105頁を参照されたい。

(原稿受理日 2012年2月27日)