

## 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

中 川 徹 夫

### **The Volumes of Alkanol-Water Mixtures:**

### **Comparison between Calculated Values from Solution Densities or from Excess Molar Volumes and Observed Ones using Microscale Experiments**

**NAKAGAWA Tetsuo**

#### **Abstract**

The volumes of liquid mixtures are not equal to those of the sum of their components. In this study, calculations from experimental data such as excess molar volumes and densities and microscale experiments are applied to mixing equal volumes of alkanol (methanol, ethanol, 1-propanol, or 2-propanol) and water, and the calculated and observed volumes of alkanol-water mixtures are obtained. The calculated volumes are in good agreement with the observed ones, and the volumes of alkanols are drastically reduced ( $\sim 1/25$ ). Therefore, our methods are very useful as teaching materials for high school science or university chemistry class.

**キーワード：**体積、過剰体積、アルカノール、水、マイクロスケール実験

**Key words:** volume, excess volume, alkanol, water, microscale experiment

## 1 はじめに

複数の液体が混合して液体混合物（溶液）を生成する際に、それらの質量や物質質量に関しては加成性が成立するに対して、体積に関しては一般に加成性が破綻する。つまり、 $N$ 種類の液体を混合した場合、次式が成立する<sup>1)</sup>。

$$m = \sum_{i=1}^N m_i \quad (1)$$

$$n = \sum_{i=1}^N n_i \quad (2)$$

$$V \neq \sum_{i=1}^N V_i \quad (3)$$

$m$ ,  $n$ ,  $V$  はそれぞれ液体混合物の質量、物質質量、体積であり、 $m_i$ ,  $n_i$ ,  $V_i$  は液体混合物を構成する成分  $i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) の質量、物質質量、体積である。なお、質量と物質質量との間には、つぎの関係式が成立する。

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

$$m_i = n_i M_i \quad (5)$$

$M$ ,  $M_i$  はそれぞれ液体混合物の平均モル質量、成分  $i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) のモル質量である。式(3)で等号が成立するように、右辺に過剰体積  $V^E$  を加える。すなわち、

$$V = \sum_{i=1}^N V_i + V^E \quad (6)$$

とする。混合に伴い体積が増加する場合には  $V^E > 0$ 、体積が減少する場合には  $V^E < 0$  となる。

これまでに著者は、二成分系液体混合物が生成する際の体積の非加成性に着目し、高校化学における教材化を試みた<sup>2-3)</sup>。エタノールと水を混合する際に体積が減少する事例はよく知られており、両者を常温で50 mLずつ混合した場合、総体積は100 mLにはならず、約96 mLになる。しかし、1回の操作だけでエタノールを50 mLも使用した場合、生徒実験で実践する場合には大量の廃液を生じる。

そこで著者はマイクロスケール実験<sup>4)</sup>の手法により、市販の共栓つき10 mLメスシリンダを用いて、エタノールと水の混合前の全体積を10.00 mLになるように（5.00 mL+5.00 mL以外に、1.00 mL+9.00 mL, 2.00 mL+8.00 mL, 3.00 mL+7.00 mLなどの組み合わせも含む）混合操作を行った。その結果、顕著な体積減少が認められた<sup>5)</sup>。そこで、今回、混合前の全体積を10.00 mLから8.00 mL, 6.00 mL, 4.00 mLと減少させ、エタノール以外に、メタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノールと水を等体積で混合する操作を行ったところ、やはり体積減少が認められた。

以上のように、著者の考案した液体の混合に関するマイクロスケール実験教材を利用すれば、少量の試薬で簡便かつ迅速に体積変化が理解できることが判明した。なお、結果の一部に関してはすでに学会等で発表した<sup>6-7)</sup>。

2009年度には、本学において高校生を対象とした種々のマイクロスケール実験の授業実践を実施した<sup>8)</sup>。実践内容の一つとして、「エタノールと水の混合に関するマイクロスケール実験」を取り上げ、参加者には、マイクロスケール実験により、エタノールと水の混合時に体積が減少する様子を実感させることができた。

マイクロスケール実験で求めた液体混合物の体積を、文献値と比較できれば都合がよい。ただし、直接液体混合物の体積の文献値が入手できることはまれで、通常は、密度または過剰モル体積から算出しなければならない。二成分系液体混合物の過剰体積に関してはすでに著者が算出方法を誘導しその概要を報告した<sup>2,5)</sup>。しかし、追試ができる程度の詳細な誘導過程に関しては論じていない。

本論考では、まず、 $N$ 種類の成分からなる多成分系液体混合物に関する過剰体積を算出する一般式を誘導した。つぎに、この結果を二成分系液体混合物の場合に応用し、アルカノール(メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール)–水混合物の体積を計算した。さらに、マイクロスケール実験によりアルカノール–水混合物の体積を測定した。以上の結果をもとに、本手法の有用性について議論した。

## 2 理論

### 2-1 多成分液体混合物の過剰体積

$N$ 種類の液体が混合して液体混合物を生成する際、式(6)より  $V^E$  は、

$$V^E = V - \sum_{i=1}^N V_i \quad (7)$$

と表記できる。なお体積と他の物理量との間に、つぎの関係が成立する。

$$V = nV_m = \frac{nM}{d} \quad (8)$$

$$V_i = n_i V_{m,i} = \frac{n_i M_i}{d_i} \quad (9)$$

ここで、 $V_m$ 、 $d$  はそれぞれ液体混合物の平均モル体積、平均密度であり、 $V_{m,i}$ 、 $d_i$  はそれぞれ成分  $i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) のモル体積、密度である。

式(8)、(9)を式(7)へ代入すると、次式が得られる。

$$V^E = \frac{nM}{d} - \sum_{i=1}^N \frac{n_i M_i}{d_i} \quad (10)$$

式(1)、(4)、(5)の関係を考慮すると、式(11)はつぎのように変形できる。

$$V^E = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^N n_i M_i - \sum_{i=1}^N \frac{n_i M_i}{d_i} \quad (11)$$

式(11)の両辺を  $n$  で除すと、次式が得られる。

$$V_m^E = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^N x_i M_i - \sum_{i=1}^N \frac{x_i M_i}{d_i} \quad (12)$$

ここで、 $V_m^E$  は過剰モル体積、 $x_i$  は成分  $i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) のモル分率であり、それぞれ次式により定義される。

$$V_m^E = \frac{V^E}{n} = \frac{V^E}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (13)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (14)$$

式(14)より、次の関係式が成立する。

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (15)$$

式(12)より、 $V_m^E$  は  $d$  と  $x_i$  の関数であることが分かる。ただし、式(15)により変数  $x_i$  の数は  $N$  より 1 減少する (すなわち、 $i=1, 2, \dots, N-1$ )。  $d$  も  $x_i$  の関数であるから、 $V_m^E$  の関数形が明らかになれば、これに  $n$  を乗じることにより、 $V^E$  を算出できる。しかしながら、現実問題として多成分系液体混合物の場合、 $V_m^E$  が  $x_i$  の多価関数となり、その推算は非常に困難である。そこで本研究では、式(12)を二成分系液体混合物へ適用した。

## 2-2 二成分液体混合物の過剰体積

二成分液体混合物の場合、式(12)はつぎのように表記できる。

$$V_m^E = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^2 x_i M_i - \sum_{i=1}^2 \frac{x_i M_i}{d_i} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d} - \left( \frac{x_1 M_1}{d_1} + \frac{x_2 M_2}{d_2} \right) \quad (16)$$

式(15)より、

$$\sum_{i=1}^2 x_i = x_1 + x_2 = 1 \quad (17)$$

だから、式(16)はつぎのようになる。

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + (1-x_1) M_2}{d} - \left[ \frac{x_1 M_1}{d_1} + \frac{(1-x_1) M_2}{d_2} \right] \quad (18)$$

すなわち、 $V_m^E$  は  $x_1$  の 1 価関数で表現できる。この回帰式として、つぎに示す経験式の一つである Redlich-Kister 式<sup>9)</sup>がよく利用される。

$$V_m^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^N A_k (x_1 - x_2)^k = x_1 (1-x_1) \sum_{k=0}^N A_k (2x_1 - 1)^k \quad (19)$$

ここで  $A_k$  は係数である。式(19)を変形すると、

$$V_m^E = A_0 x_1 (1-x_1) + x_1 (1-x_1) \sum_{k=1}^N A_k (2x_1 - 1)^k \quad (20)$$

となる。右辺第一項は  $x_1=0$  および  $1$  で  $0$  となりかつ  $x_1=0.5$  を軸とする放物線を表し、右辺第二項は放物線からのずれを表す。

$V^E$  は、式(13)より、

$$V^E = nV_m^E = (n_1 + n_2)V_m^E \quad (21)$$

となる。したがって、二成分系液体混合物の体積  $V$  は式(6)より、

$$V = V_1 + V_2 + V^E \quad (22)$$

により求められる。なお、 $n_i$  ( $i=1, 2$ ) は式(9)より、

$$n_i = \frac{V_i d_i}{M_i} \quad (23)$$

となり、これより  $n$  は、

$$n = n_1 + n_2 = \frac{V_1 d_1}{M_1} + \frac{V_2 d_2}{M_2} = \frac{V_1 d_1 M_2 + V_2 d_2 M_1}{M_1 M_2} \quad (24)$$

となる。よって  $x_1$  は式(14)より、

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{V_1 d_1 M_2}{V_1 d_1 M_2 + V_2 d_2 M_1} \quad (25)$$

により求められる。

これらの一連の数式をもとに、 $d$  あるいは  $V_m^E$  が  $x_1$  の関数として与えられていれば、 $V^E$  を次の順序で算出することができる。

- (1)  $V_i$  の初期値を設定する (例:  $V_1=3.00$  mL,  $V_2=3.00$  mL など)
- (2)  $V_i$ ,  $d_i$ ,  $M_i$  より  $n_i$  を算出する [式(23)を利用,  $d_i$  は文献値を引用,  $M_i$  は分子を構成する原子の原子量より算出].
- (3)  $n_i$  より  $n$  を算出する [式(24)を利用].
- (4)  $n_i$ ,  $n$  より  $x_1$  を算出する [式(25)を利用].
- (5)  $V_m^E$  の関数形  $f(x_1)$  を決定する [式(18), (19)を利用]
- (6)  $V^E$  を算出する [式(21)を利用].
- (7)  $V$  を算出する [式(22)を利用].

### 3 実験

#### 3-1 試薬

メタノール, エタノール, 1-プロパノールおよび2-プロパノールは、いずれも和光純薬の1級試薬を使用した。水は、ADVANTEC 蒸留水製造装置アクエリアス RFD240NA で調製したものをを使用した。

#### 3-2 操作

まず容積 5 mL のメスシリンダー内に、エタノールを正確に 3.00 mL 加えた。つぎに容積 10

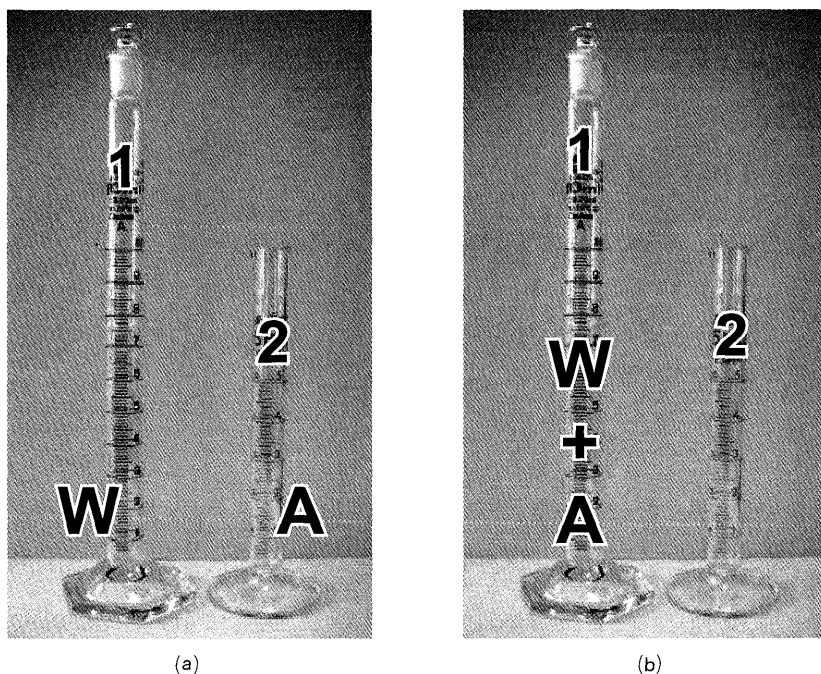


図1 実験に用いた器具と実験手順

- (a)混合前 A：アルカノール（メタノール，エタノール，1-プロパノール，または2-プロパノール）3.00 mL，W：蒸留水3.00 mL  
 (b)混合後 W + A：水+アルカノール（水にアルカノールを加えて，よく振り混ぜた後に静置し，体積を測定）.

mL 共栓付きメスシリンダー内に，蒸留水を正確に3.00 mL 加えた．蒸留水の入ったメスシリンダーにエタノールを加え，栓をして2～3分程度十分振り混ぜた後にしばらく静置し，混合物の体積  $V$  を測定した．この操作を5回反復した．続いてエタノールと蒸留水の液量をそれぞれ2.00 mL と2.00 mL に変更して，同様の手法により  $V$  を測定した．

エタノールに続き，同様の手法によりメタノール，1-プロパノールおよび2-プロパノールを蒸留水と混合し， $V$  を測定した．図1に，実験で用いた器具と実験手順を示す．

## 4 計算

### 4-1 計算の対象とした二成分系液体混合物と計算条件

2-2節の手順(1)～(7)に基づき，アルカノール（メタノール，エタノール，1-プロパノールおよび2-プロパノール）と水の等体積混合物（それぞれ，5.00，4.00，3.00および2.00 mL ずつ）の体積を計算した．

計算時の温度，圧力はそれぞれ25℃，1 atm に設定した．

### 4-2 データソース

メタノール，エタノールおよび1-プロパノールと水の混合物の過剰モル体積  $V_m^E$  を文献10より引用した．また，1-プロパノールおよび2-プロパノールと水の混合物の密度  $d$  を文献11より

表1 密度  $d_i$  (25°C, 1 atm) とモル質量  $M_i$

	$d_i / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$M_i / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
水	0.99705 <sup>10)</sup>	18.015
メタノール	0.78635 <sup>10)</sup>	32.042
エタノール	0.78496 <sup>10)</sup>	46.068
1-プロパノール	0.79935 <sup>10)</sup> , 0.80021 <sup>11)</sup>	60.095
2-プロパノール	0.78110 <sup>11)</sup>	60.095

表2 式(19)の係数  $A_k$  ( $k=0, 1, 2, 3, 4, 5$ )

	$A_k / \text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$						$\sigma^*$
	$k=0$	$k=1$	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	
メタノール-水 <sup>10)</sup>	-4.0172	0.12692	0.10085	0.036458	0.50590	-1.1516	1.6e-03
エタノール-水 <sup>10)</sup>	-4.2474	0.78290	-2.2644	2.6064	2.0445	-3.7288	7.7e-03
1-プロパノール-水 <sup>10)</sup>	-2.6093	0.57008	-0.81009	0.71260	-1.8603	0.92642	1.0e-02
1-プロパノール-水 <sup>11)</sup>	-2.5145	0.41550	0.44148	3.6173	-4.1330	-3.1553	1.4e-02
2-プロパノール-水 <sup>11)</sup>	-3.6559	1.1178	-1.8580	3.6062	-0.90204	-2.6776	2.1e-02

\*標準偏差.

引用し, 式(18)を用いて  $V_m^E$  に換算した. なお, 各成分の密度  $d_i$  とモル質量  $M_i$  を, 表1に示す.

最小二乗法を用いて,  $V_m^E$  を式(19)に回帰し, 係数  $A_k$  を算出した. 結果を表2に示す. いずれの場合も標準偏差は小さく, 精度良く回帰できたことが分かる.

#### 4-3 具体的な計算例

表計算ソフトウェアを用いると, 任意の混合比における液体混合物の体積の計算を容易に実行できる. ここでは25°C, 1 atm でエタノールと水を3.00 mLずつ混合した場合の混合物の体積の計算例を示す.

エタノールを成分1, 水を成分2とすると, 題意より,  $V_1=3.00 \text{ mL}$ ,  $V_2=3.00 \text{ mL}$ ,  $d_1=0.78496 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $d_2=0.99705 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $M_1=46.068 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_2=18.015 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ である. 式(23)より,

$$n_1 = \frac{V_1 d_1}{M_1} = \frac{(3.00 \text{ mL}) \cdot (0.78496 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1})}{46.068 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.0511174 \dots \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{V_2 d_2}{M_2} = \frac{(3.00 \text{ mL}) \cdot (0.99705 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1})}{18.015 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.166036 \dots \text{ mol}$$

となる. 途中計算の値を丸めると誤差が伝播するため, 有効数字よりも3桁程度余分に求めておく. 式(24), (25)より,

$$n = n_1 + n_2 = 0.0511174 \dots \text{ mol} + 0.166036 \dots \text{ mol} = 0.217153 \dots \text{ mol}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{0.0511174 \dots \text{ mol}}{0.217153 \dots \text{ mol}} = 0.235398 \dots \text{ mol}$$

である. 式(19)と表2より, 過剰モル体積  $V_m^E$  は,

$$\begin{aligned}
V_m^E &= (0.235398 \dots) \cdot (1 - 0.235398 \dots) \\
&\cdot [-4.2474 + 0.78290 \cdot (2 \cdot 0.235398 \dots - 1) - 2.2644 \cdot (2 \cdot 0.235398 \dots - 1)^2 \\
&+ 2.6064 \cdot (2 \cdot 0.235398 \dots - 1)^3 + 2.0445 \cdot (2 \cdot 0.235398 \dots - 1)^4 \\
&- 3.7288 \cdot (2 \cdot 0.235398 \dots - 1)^5] \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -0.965990 \dots \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

となる。式(21)より、過剰体積  $V^E$  は、

$$V^E = nV_m^E = (0.217153 \dots \text{ mol}) \cdot (-0.965990 \dots \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}) = -0.209767 \dots \text{ mL}$$

であり、これより、エタノール-水混合物の体積  $V$  は式(22)より、

$$V = V_1 + V_2 + V^E = 3.00 \text{ mL} + 3.00 \text{ mL} + (-0.2097 \dots \text{ mL}) = 5.7903 \dots \text{ mL}$$

となり、有効数字を考慮して、 $V=5.79 \text{ mL}$  となる。

他の場合も同様に計算できる。

## 5 結果と考察

表3に、計算および実験から得られたアルカノール-水等体積混合物の体積の値を示す。いずれの場合も、密度や過剰モル体積から得られた液体混合物の体積の計算値は、マイクロスケール実験から算出した実測値とよく一致した。2-プロパノール-水混合物の値が計算値と実験値が僅かにずれるが、これは過剰モル体積を Redlich-Kister 式で回帰した場合の標準偏差が他の系と比較してやや大きな値を示したことや、実験時の液体混合物の温度の揺らぎなどに起因すると考えられる。

以上のことより、著者が提案したマイクロスケール実験の手法は、簡便で、精度よく行なえる方法であることが判明した。また、従来の実験書に書かれている方法の1/13~1/25程度の試薬量で、混合物の体積を迅速に測定できた。すなわち、本手法は環境面や経費の点からも有意義であり、学校現場での活用が期待できる。

計算値に関しても実測値よく再現し、4-3節の計算例からも明らかなように、用いた数式はいずれも高校程度の数学の知識があれば容易に扱える。これより、高校生や大学生にも式の誘導の追体験をさせることが可能であり、教材としての有用性も高い。

今回研究対象にした液体混合物に関しては、マイクロスケール実験により容易に体積を実測

表3 アルカノール-水等体積混合物の体積  $V$

	$V / \text{mL}$			
	(5.00+5.00)mL	(4.00+4.00)mL	(3.00+3.00)mL	(2.00+2.00)mL
メタノール-水	9.66	7.73	5.79(5.77±0.01)	3.86(3.85±0.01)
エタノール-水	9.65(9.64±0.01) <sup>5)</sup>	7.72	5.79(5.77±0.01)	3.86(3.84±0.01)
1-プロパノール-水**	9.80	7.84	5.88(5.87±0.01)	3.92(3.91±0.01)
2-プロパノール-水	9.69	7.86	5.82(5.79±0.01)	3.88(3.85±0.01)

\* ( ) はマイクロスケール実験による実測値であり、平均値±標準誤差で表示。

\*\*文献10および11を用いて計算した1-プロパノール-水等体積混合物の体積は、有効数字3桁では差異が認められなかった。



できる。しかし濃硫酸あるいは濃硝酸と水の混合のように成分に強酸を含む場合や、ベンゼンとシクロヘキサンの混合のように有機化合物、とりわけ芳香族化合物を成分に含む場合には、実験時に危険性を伴う。このような場合は、少量の試薬で実施するマイクロスケール実験といえども危険性を回避することは不可能であり、本研究で提案したような、密度や過剰モル体積などの文献値から液体混合物の過剰体積を経由して体積を求める方法が有効であろう。

## 6 おわりに

$N$  種類の成分からなる多成分系液体混合物に関する過剰体積の一般式を誘導した。そして、得られた結果を二成分系液体混合物に適用し、アルカノール-水混合物の体積を計算した。一方、マイクロスケール実験によりアルカノール-水混合物の体積を測定した。計算値は実測値とよく一致した。本研究で提案した二成分系液体混合物の体積の算出方法は有用性が高く、高等学校や大学初年次の化学の授業における活用が期待できる。

本研究では、実験に関しては等体積混合に限定した。前報で議論した混合前の体積の総計が 10.00 mL<sup>5)</sup> よりも少量で体積変化を把握できるので、今後は体積の混合比、すなわち溶液組成を変化させて液体混合物の体積を測定する予定である。

液体混合物の体積の組成依存性より、液体混合物の各成分の部分モル体積の算出が可能となり、成分間の分子間相互作用を議論できる。二成分液体混合物の各成分に関する部分モル体積の算出方法についてはすでに誘導している<sup>12)</sup>。マイクロスケール実験の結果を組み合わせた考察に関しても、今後の検討課題としたい。

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] により行われた。また、実験を行なう際に、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) 各成分の分子の大きさが全く同じで、同種成分および異種成分間の分子間力が全く等しい理想溶液 (実際には存在しない仮想的な溶液) の場合には、体積に関する加成性が成立する。つまり、式(3)の  $\neq =$  になる。なお、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  (重水)、 $\text{C}_6\text{H}_6$  (ベンゼン) と  $\text{C}_6\text{D}_6$  (重ベンゼン、ヘキサデューテロベンゼン) などの混合物については、近似的に理想溶液と見なすことができる。
- 2) 中川徹夫: 群馬大学教科教育学研究, (3), 49-56 (2004).
- 3) 中川徹夫: 理科教育周遊, 開成出版, 2006, pp. 141-151, pp. 157-162.
- 4) 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.
- 5) 中川徹夫: 理科の教育, 56(8), 566-569 (2007).
- 6) 中川徹夫: 日本化学会第89春季年会講演要旨集, 2B8-33, CD-ROM (2009).
- 7) T. Nakagawa: *21st International Conference on Chemical Education*, August 8-13, Taipei, Taiwan, Abstract Book, p. 79, 2010.
- 8) 中川徹夫: 神戸女学院大学論集, 57(1), 133-145 (2010).
- 9) O. Redlich and A. T. Kister: *Ind. Eng. Chem.*, 40(2), 345-348 (1948).
- 10) G. C. Benson and O. Kiyohara: *J. Solution Chem.*, 9(10), 791-804 (1980).
- 11) F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, and M. H. Ibrahim: *J. Mol. Liq.*, 136 (1-2), 71-78 (2007).
- 12) T. Nakagawa: *J. Sci. Educ. Jpn.*, 24(3), 179-186 (2000).

(原稿受理 2010年9月17日)