

名簿番号: 18111122

報告者名: 藤原弘道

協力者名: 小川奈満

実験題目: C. 液体の蒸気圧

実験期間: 平成20年5月19日(月曜日) ~ 平成20年5月26日(月曜日)

## 1. 結果

表1 アセトン及びヘキサンの測定結果

測定番号	アセトン			ヘキサン		
	B	A	R <sup>2</sup>	B	A	R <sup>2</sup>
1	3805.3	18.233	0.8697	381.25	17.840	0.9996
2	3960.5	18.712	0.9994	3831.3	17.893	0.9991
3	3967.0	18.721	0.9994	3829.0	17.893	0.9991
4	3953.8	18.686	0.9996	3832.2	17.893	0.9991
平均値	3960.4	18.706		3831.3	17.893	
文献値	3488.1	17.215		3470.1	16.783	
差	472.3	1.5		362.2	1.1	

表2 アセトンの $\Delta H$ と $\Delta S$ の計算

測定番号	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \Delta S / \text{K}$	$\Delta H / \Delta S / ^\circ\text{C}$
1	31.6	98.0	322.7	49.6
2	32.9	100.4	328.1	55.0
3	33.0	100.4	328.5	55.4
4	32.9	100.2	328.2	55.1
平均値	32.9	100.3	328.3	55.1
文献値	29.0	88.0	329.65	56.50
差	3.9	12.3	-1.4	-1.4

表3 ヘキサンの $\Delta H$ と $\Delta S$ の計算

測定番号	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \Delta S / \text{K}$	$\Delta H / \Delta S / ^\circ\text{C}$
1	31.7	93.2	340.2	67.1
2	31.9	93.6	340.5	67.4
3	31.8	93.6	340.3	67.1
4	31.9	93.6	340.3	67.1
平均値	31.9	93.6	340.4	67.2
文献値	28.85	84.4	341.89	68.74
差	3.0	9.2	-1.5	-1.5

表1~3におけるそれぞれの平均値は、測定番号2~4の値から算出した。

考察では、A及びBの値が最も平均値に近い測定番号2の値を、アセトン及びヘキサンに代表的に扱うこととする。

## 2. 考察

2.1  $\ln P - 1/T$  グラフは直線関係が成立しているか

図1, 図2のグラフの双方とも、 $R^2$ の値が極めて1に近いことから、直線関係が成立していると考えられる。

2.2 トリートンの法則から得られる値

トリートンの法則は、

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \dots (1)$$

で与えられる。(1)において、液-気相転移時について適用すると、

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} \quad \dots (2)$$

とすると(2)を  $T_{\text{vap}}$  について変形すると、

$$T_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{\Delta_{\text{vap}} S} \quad \dots (3)$$

とより、測定結果 A, B から  $\Delta_{\text{vap}} H$  及び  $\Delta_{\text{vap}} S$  を求めることにより沸点  $T_{\text{vap}}$  が求められることがわかる。

(3)式によりアセトン及びn-ヘキサンの沸点を算出したものを表2, 3にまとめて示した。

これらと文献値と比較すると、双方とも文献値よりも約1.5℃程度低くなっていることがわかる。この原因を次のように推測した。

- (i) 試料が完全な純物質ではない。
- (ii) テータの誤差による影響

が挙げられる。

(i) について、試料がいくら高純度であったとしても、微量の水成分などの不純物は含まれていると考えらるべきである。化合物に不気性不純物が含まれていた場合、一般的に沸点降下が起こる。したがって、文献値より低い値をとった一因となつたと考えられる(考察2.3-2参照)

(ii) について、データの誤差は2.6 データの誤差において後述したとおり、RMS Error が 0.21 または 0.14 であることから、アセトン、n-ヘキサンともに誤差による影響をうけている。

### 2-3 トルテンの規則 ( $\Delta S$ の考察)

#### 2-3-1 原理

表 2, 及び 3 に  $\Delta H$  及び  $\Delta S$  の計算結果を示す。

トルテンは個々の三極体の沸点の絶対温度との比は、ほとんど一定であることを見出した。LT が

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} = \Delta_{\text{vap}} S \approx 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (4)$$

である。これを表 2, 3 のうちの測定番号 2~4 の  $\Delta S$  の値及びその文献値と比較する。

#### 2-3-2 測定値と規則及び文献値との比較

アセトン、メタンの測定 2~4 で  $\Delta S$  の値に大きな差はなかった。この平均値と文献値を比較する。

表 2, 3 より、文献値よりも大きな  $\Delta S$  の値が観測されたことがわかる。

トルテンの規則で与えられる  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とは、文献値は近い値をとっている。トルテンの規則は経験的な規則であるが、次のような化合物とは実測される値が異なることが分かっている(表 4)。

表 4 液体の標準モル蒸発エントロピー [2-2]

液体名	$\Delta_{\text{vap}} S^{\circ} / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
水	109.1
Xタン	73.2

LT が、水のように極性の高い分子程、規則から正の方向に値がずれる。同様に分子間力が大きくかかる分子程正の方向に値がずれることがわかる。反対に、分子間力の小さい Xタンはその逆である。

まず、文献値と  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を比較すると、やはり極性の大きなアセトンの方が分子間力が大きいために、メタンよりも大きな値をとる。かつ極性の平均的な分子が基準となっている(経験的に)規則の値よりも大きな値をとっていることがわかる。

また、反対にメタンにおいては、極性の小さな分子であることから、アセトンよりも小さく、また (4) の値よりも少しだけ小さい値をとっていることがわかる。

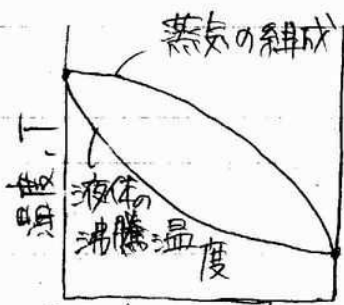
(4)の値と、実測値を比較することは表2,3より、文献値と(4)の値を比較することと同様であるので、次では、実測値と文献値を比較する。

文献値は、(4)の値と異なり極性などによる分子間力を考慮した値であるため、次の事柄が考えられる。

- (i) 試料が完全な純物質でない。
- (ii) 蒸気の漏洩によるもの。

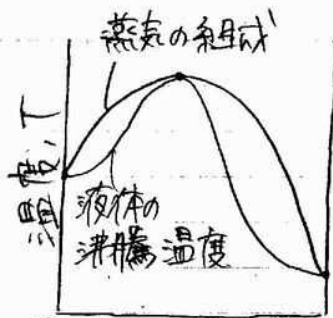
(i)について、アセトンは不純物として最も多い水よりも揮発性であるため、図1.1のような温度-組成曲線が考えられ、1キサンにおいては、1キサノール相互相互作用が不利に働き図1.2のように考えられる。したがって、アセトキサン系、 $T_{vap}$  (沸点降下)が生じていることと、(4)式を比較すると、 $\Delta S_{vap}$ の増加が起ることになることがわかる。[2.3]

(ii)について、今回、測定中に温度変化がほとんど無い時に、水蒸気の読みが変化している時があった。これは考えられることは、蒸気の漏洩により実験器具内の飽和蒸気が外へ逃げ下し、圧力が減ったということである。この飽和蒸気の漏洩により、減圧されることで、余分に相転移が起り、液体よりもむしろ気体である状態になりやすくなることで、 $\Delta S$ の増加が生じたと考えられる。よって、(ii)による $\Delta S$ の増加が起ることになる。



0 アセトンのモル分率 1

図1.1 アセト-水 温度組成曲線 [2.3.1]



0 1キサンのモル分率 1

図1.2 1キサ-水 温度組成曲線 [2.3.2]

## 2.4 実験により得られた蒸発熱と文献の蒸発熱との差

表2,3よりアセトでは  $3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 1キサでは  $3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  の差があった。  $\Delta_{ac}H = 3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{1x}H = 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  とおく。まず、なぜ双方がそれぞれ吸熱的になったのが考察し、次に  $\Delta_{ac}H$  と

$\Delta_{\text{vap}}H$  の差について考察する

(I) なぜ"又"と"又"と"又"より吸熱的に"又", "又"なのか、  
 2次のような事柄が考えられる。

- (i) 試料が完全な純物質でない  
 (ii) 蒸気の漏洩によるもの

(i)  $\Delta_{\text{vap}}H$

試料が完全な純物質でないとき、不純物として最も考えられる水との相互作用や、水自体の沸点の高さからより吸熱的に"又"と"又"と考えられる。

(ii)  $\Delta_{\text{vap}}H$ 、蒸気の漏洩により、飽和して存在し得るはずの"又"試料が系から除かれること(つまりさらに吸熱反応は進行する)また温水における温度差を考慮すると、ルシカト(H)の原理から"又"と同様に吸熱反応側へ傾くと予想できる。<sup>[2-4]</sup>

[I]  $\Delta_{\text{vap}}H$  と  $\Delta_{\text{vap}}H$  の差 ( $0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) はなぜ生じたのか

[I] では物性を考慮し"又"が"又"、実際、少々の違いがあった。"又"について考察する。

即ち、[I] の(1)における不純物中の代表である水分子と、"又"に強く相互作用しているかに関わっている。これは、アセトン中のカルボニル基と水分子との間で生じる水素結合により蒸発させる際に余分な熱が必要と"又"からであると考えられるからである。逆に言えば、"又"は水素結合など、強く相互作用する構造を相対的に持つ"又"で、少く  $\Delta_{\text{vap}}H$  が低かったと考えられる。

"又"の水素結合は、分子間力によるもので、2次の 2.5 に示されている。

## 2.5 化合物との $\Delta_{\text{vap}}H$ の比較

表5 標準蒸発エンタルピー [2.5.1]

試料	$\Delta_{\text{vap}}H / \text{kJ mol}^{-1}$
X7	8.18
X7-1L	35.27

他の化合物との  $\Delta_{\text{vap}}H$  の比較を行うため、表5に典型的なものを示す。

ここで、 $\Delta_{\text{vap}}H$  の大きさは、X7-1L > アセトン > "又" > X7

と行っている。

この順序は、分子間力の強い順に行っていることがわかる。まず、最も  $\Delta vap H$  の大きい X タ) は、分子間で水素結合を伴うことができたため、最も  $\Delta vap H$  が大きいと考えられ、アセトでは、カルボニル結合の極性も強いが、そのみでは水素結合を伴うことができないため、アセトの値よりも小さい値であった。

次に、後半の2つであるが、 $\Delta C_p$  と X タ) はどちらも極性も強い物質であるから、X タ) 及びアセトよりも  $\Delta vap H$  が小さかった。また、 $\Delta C_p \rightarrow X$  タ) としたのは、一般に、分子量の大きい物質程、分子間力が強く働くためである。

2.6 データの誤差

[I] 表6 RMS Error

試料	$\Delta H / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / JK^{-1} mol^{-1}$	$\Delta H / \Delta S / ^\circ C$
アセト	0.055	0.13	0.21
ヘキサ	0.014	0.051	0.14

表2.3の値について、平均値との RMS Error を算出した。  
 与えられた、測定番号2~4の平均をとり、その平均からのずれを2次式の  $n=3, m=1$  とし算出した。

$$r(RMS Error) = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2}{n-m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

今回は、測定回数数が少ないので、2次式については、計算誤差は算出できなかった。  
 また、今回用いた機器の有効桁数が  
 ・水銀柱、気圧計  $\pm 0.1 mmHg$   
 ・アルコール温度計  $100 \pm 0.1 ^\circ C$   
 であるから、表6とこの有効桁数を、表8のように今回測定した  $\Delta H, \Delta S$   $\Delta H / \Delta S$  の値が示せる。

[II] 表7 アセトとヘキサ(与えられた測定番号2)の計算誤差

試料名	計算誤差	
	$\ln P$	$T^{-1} / K^{-1}$
アセト	$7.4 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-4}$
ヘキサ	$8.2 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^{-4}$

導出方法

近似直線と実測値の差から残差を求め、(5)式で  $n=15, m=2$  とし

RMS Error を求めた。

次に、 $t_{\alpha} \varepsilon$  / 公算誤差とす。

$$t_{\alpha} = 0.6745 \times \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{2}} \times r$$

から算出した値がある。

よって、近似直線は与えられたデータの  $\log$  に  $T$  は、

- ①
- アセト  $= (\text{公算誤差}) \ln P \pm 7.4 \times 10^{-4} = -3960.5 \left(\frac{1}{T} \pm 5.8 \times 10^{-4}\right) + 18.712$
  - n-ヘキサン  $= (\text{公算誤差}) \ln P \pm 8.2 \times 10^{-4} = -3831.3 \left(\frac{1}{T} \pm 5.6 \times 10^{-4}\right) + 17.893$

② 表 8 誤差を含めた  $\Delta H, \Delta S, \Delta H/\Delta S$  (RMS Error: 別紙番号 2)

試料	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{JK mol}^{-1}$	$\Delta H / \Delta S$ / °C
アセト	$32.9 \pm 0.1$	$100.4 \pm 0.1$	$55.0 \pm 0.2$
n-ヘキサン	$31.9 \pm 0.0$	$93.6 \pm 0.1$	$67.4 \pm 0.1$

[IV]

① についてさらに変形する。

$$\text{アセト} \quad \ln P = -\frac{3960.5}{T} + (18.712 \pm 2.3) \quad (\text{公算誤差})$$

$$\text{n-ヘキサン} \quad \ln P = -\frac{3831.3}{T} + (17.893 \pm 2.1) \quad (\text{公算誤差})$$

ここで、文献値から算出した  $\log$  がと比べて (表 1)、双方とも誤差範囲に含まれていることがわかる。

しかし、傾きについては、最も一致しない。この違いは、これまで考察してきたものによる影響により、生じたものと考えられる。

[TV]

② 表 8 について、誤差の範囲が狭いことから再現性の良い実験が行ったことがわかる。また、文献値が誤差範囲に含まれていないことから、これまで考察してきたことによる影響が強いことがわかる。

## 3. 参考文献

- ① 化学便覧 基礎編, 1993 第4版 日本化学会
- ② アトキンス物理化学, 2005 第6版 東京化学同人
  - [2.1] p114
  - [2.2] p113
  - [2.3.1] p211
  - [2.3.2] p212
  - [2.4.1] p236
  - [2.5.1] pA17

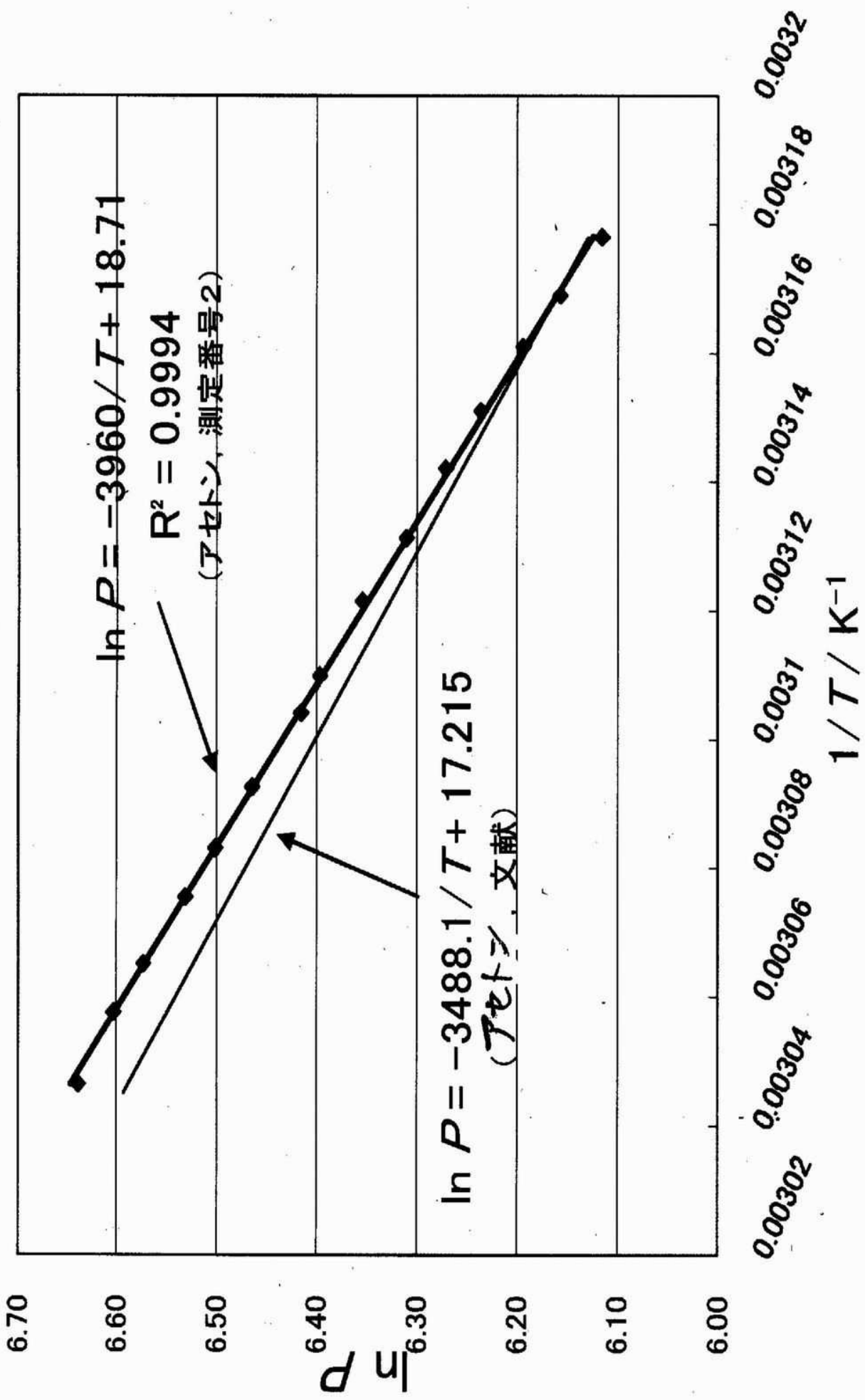


図2 アセトンの測定結果と文献値による直線

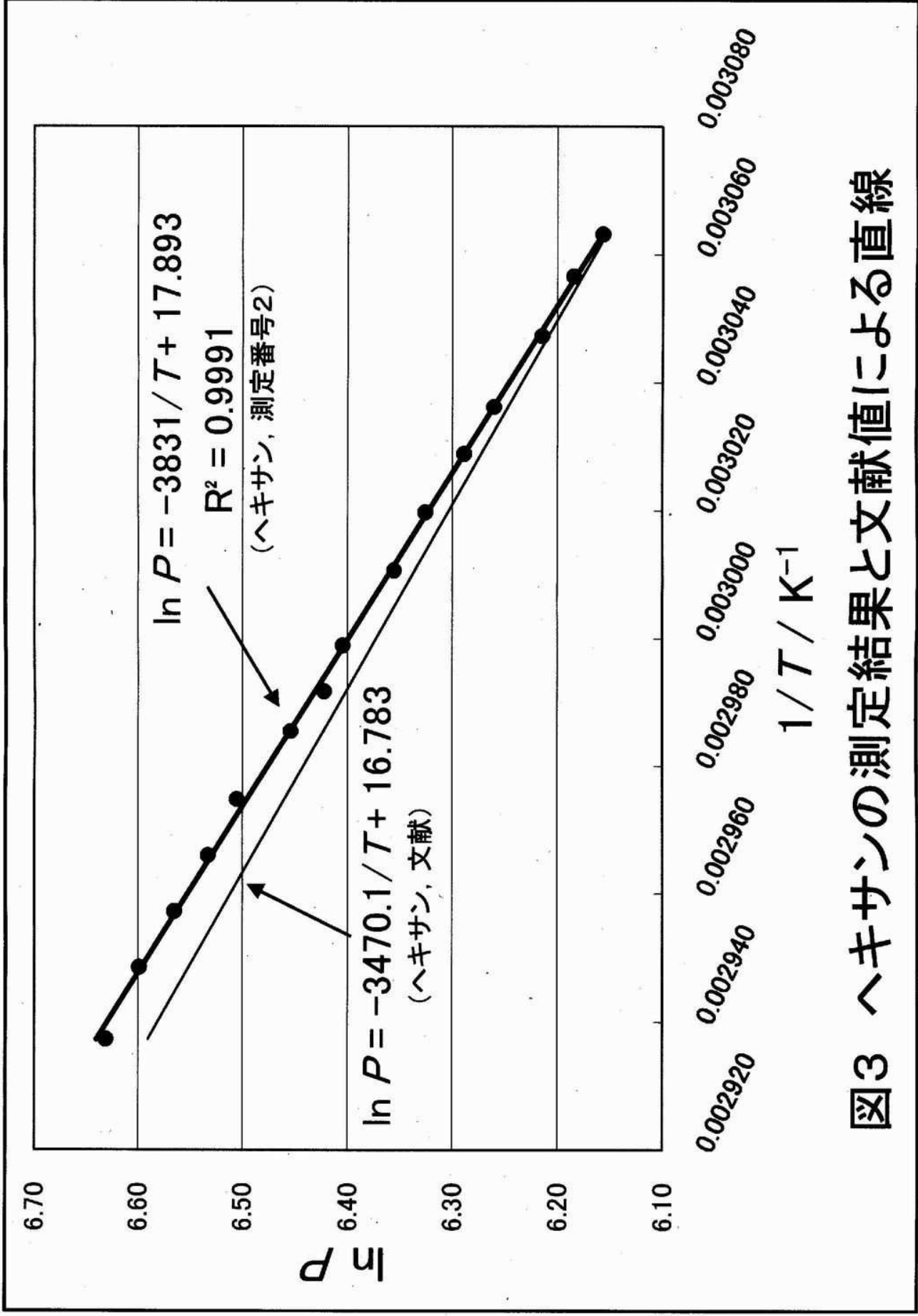


図3 ヘキサンの測定結果と文献値による直線