3．実験装置及び方法

3-1　実験試料

　・組成未知のエタノール‐水混合溶液

線画 が含まれている画像

自動的に生成された説明3-2　実験装置

今回用いた実験装置は、図のOthmer蒸留器と呼ばれるものである。装置はＢの蒸気発生器付近の覗き窓を除き、全体が断熱材で覆われており、温度制御がなされている。図のＤ，Ｊは熱電対挿入口であり、それぞれ液相温度Ｔ1、気相温度Ｔ2を計測している。熱せられた液体は気体となり、Ｂの蒸気発生器を経てＫの蒸気通路を通り、Ｅ、Ｆ間の凝縮器で冷却されて液体となり、Ｇの受器に貯められる。Ａ,Ｈは試料採集コックであり、ここから試料を採集する。この時、Ａから採取される試料の組成が液相組成、Ｈから採取される試料は気相組成となる。Ｉはベントといい、大気開放されている。そのため、今回の実験では装置全体が大気圧下に置かれているものとして扱う。Ｂの蒸気発生器は傘状になっており、液体が突沸して飛沫が起こっても傘状の部分にあたって跳ね返る仕組みになっており、飛沫同伴をおさえることで気相組成を正確に保つ装置的工夫が為されている。Ｅ,Ｆ間の凝縮器は二重管構造となっており、ＥからＦに向かって重力と逆方向に冷却水を流すことで凝縮器内を水で満たす。試料は重力方向に従って落ちるため、凝縮器内を通っている間に凝縮する仕組みになっている。また、ヒーターはスライダックに接続されており、スライダックの出力は50［Ｗ］に設定してある。

Ｋ

3-3　実験方法

1. 蒸留器内を洗浄・乾燥した。
2. 液面が覗き窓の中央付近になるまで上部の熱電対挿入口から組成未知のエタノール・水混合溶液を注入した。
3. 冷却器に冷却水を流した。
4. Ｄ,Ｊから挿入した熱電対でそれぞれ液相温度Ｔ１、気相温度Ｔ２を一定時間おきに計測しながらヒーターで装置を加熱し、液相を沸騰させた。
5. 凝縮器内で凝縮が始まり、Ｇの受器に液体が溜まり始めた時間をＴ＊とした。
6. さらに指示温度の時間変化が無くなり、受器体積の三倍量の液体が循環するまで温度を記録しながら加熱を続けた。また、上記の状態になったとき、気液平衡とみなした。
7. 液相、気相それぞれのサンプルをＡ、Ｈから採取した。液相のサンプルは攪拌されておらず正確な組成が不明のため、いちど装置に戻してから二度目に採取した液体を分析に用いた。
8. 液相・気相それぞれの低沸点成分組成を密度法で測定した。この結果をｘ1,ｙ１とした。

図

４．結果

今回、測定結果の数値分析にはPythonによる数値計算ライブラリNumpy,Sympyを用いた。

また、反応実施日の大気圧は992［hPa］であった。よって、以降の分析では大気圧として

**Ｐ=9.92×10５[Pa]**　　を用いた。

4-1　温度測定結果

表1に一定時間おきの温度測定結果を示す。また実験開始から、約1180［s］で受器から液体があふれ出したため、さらにその三倍の時間実験を続けて4800［s］経過したところで反応終了とした。気液平衡においては、気相と液相の温度は理論上等しくなっているはずである。しかし、完全な平衡状態とは無限に長い時間がたった時であり、実験室レベルで完全な平衡状態を作り出すのは不可能である。よって、この時の液相温度

**T1=354.1[K]**,

と、気相温度

**Ｔ2=353.4[Ｋ]**

の算術平均を取った値

**Ｔ=353.8[Ｋ]**

を平衡温度として以下の分析に用いた。

4-2　密度測定結果・平衡組成算出

4-1で決定した平衡温度と、振動管式密度計による密度の測定結果を以下に示す。

液相： ρＬ=0.8998[g/cm3]=889.8[kg/m3]

気相： ρＧ=0.8407[g/cm3]=840.7[kg/m3]

この値から液相、気相それぞれのエタノール組成x1[-],y1[-]を求めた。密度ρ[ｇ/㎝３]と組成ｘ、またはｙの関係は以下の式で近似することができ、その計算結果を平衡温度・大気圧と併せて表２に示す。

ｘ(またはy) = 119.662593 × ρ- 42.2257684 × ρ2 + 38.5195457/ρ -115.974295

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平衡温度T [K] | 液相組成ｘ1[-] | 気相組成y1[-] | 大気圧P[Pa] |
| 353.8 | 0.3194 | 0.6003 | 99200 |

4-3　活量係数算出

2節で示した気液平衡の基礎式より、各成分の活量係数を算出する。ここで、活量係数γ[-]は

の式で表される。Pは全圧、P◦は各成分の飽和蒸気圧であり、以下に示すアントワン式で算出した。

ここで、A,B,Cは各成分固有のアントワンパラメーターであり、今回は以下の表の値を用いた。また、この式とパラメーターは圧力の単位を[ｍｍHg ]、温度の単位を[℃]として算出するものである。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | A | B | C |
| エタノール | 8.1122 | 1592.864 | 226.184 |
| 水 | 8.07131 | 1730.63 | 233.426 |

以上より、各成分の飽和蒸気圧、各成分の活量係数γ1[-]、γ2[-]を表に示す。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| [Pa] | [Pa] | [-] | [-] |
| 1117.857 | 488.2613 | 1.6679 | 1.1932 |

4-3 沸点対組成曲線(T-x,y)、(x-y)曲線の作成

与えられたデータより作成した、沸点対組成曲線(T-x,y)、(x-y)曲線を以下に示す。

ここで、左図の赤色の点、青色の点と右図の緑色の点は与えられたデータのプロットであり、

1.0×10５[Pa]での気液平衡下での組成や温度を表す。左図の黄色の点は今回実験により得られた気相組成と温度、緑色の点は同様にして得られた液相組成と温度の関係である。右図の紫色の点も、実験値として得られた気液組成を表す。

文字と写真のスクリーンショット

自動的に生成された説明

4-4　Margules定数の導出

　　以下のMargules式は液組成と活量定数の関係を表す。

式中のA,B[-]は定数であり、このMargules定数を求めるために、今回は2つの方法を用いた。

4-4-1　連立方程式としての導出

　実験から得られた組成と活量係数から、A,Bを変数とする連立方程式を解析的に解くことでA,Bを得た。計算結果は

A=1.6569

B=1.2854　であった。

4-4-2　 対　、 対　プロットからの導出

Margules式は、片方の組成を固定するとx1またはｘ2の一次式として近似できる。しかしこの方法では分母が0に近づくにつれて直線から外れるため、今回はデータをx1＝0.2からx1=0.85の範囲に限定してプロットした。

Margules式を変形すると、

と表され、一つ目の近似曲線の切片がA,勾配が2(B-A)となり、二つ目の式は切片がB、勾配が2(B-A)となる。また、プロットは以下の図の通りであり左が 対　、右が

対　のプロットである。

それぞれのプロットより得られたMargules定数をA１,B１,A２,B２とすると、

A１=1.4208

B１=0.8883

A２=1.6895

B２=0.6498

となった。

理論上この方法で導出されたMargules定数はどちらのプロットを用いても等しくなるため、今回は得られた二つの値の算術平均をMargules定数とした。

これにより得られたMargules定数は

A=1.5551

B=0.7590であった。

得られた定数を表に整理すると以下の通りである。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ラベル | 方法 | A[-] | B[-] |
| 1 | 連立方程式 | 1.6569 | 1.2854 |
| 2 | 対　プロット | 1.4208 | 0.8883 |
| 3 | 対　プロット | 1.6895 | 0.6498 |
| 4 | 平均 | 1.5551 | 0.759 |

異なる, スキー, ボート, 男 が含まれている画像

自動的に生成された説明

4-3　Margules式の評価

得られたそれぞれのMargules定数から導かれる 対 　のプロットを以下に示す。ここで、各プロットのラベルは4-4-2節の表と対応している。

