

エタノール水溶液の粘度測定

粘度は液体の粘性を表す物理量である。身の回りでも、粘り気のある液体や、さらさらの液体といったように感覚的に身近な性質でもある。粘性は液体の運動量輸送現象であり、動的な性質であるため、その基礎理論は比較的難しい。粘度は工学的に非常に重要な物理量で、特に化学プラントのデザインを行う際には粘度の情報が不可欠である。ここでは、ウーベローデ型流下式粘度計を用いてエタノール水溶液の粘度測定を行う。水溶液中のエタノール分子の溶存状態の組成変化が巨視的性質にいかに関与するかを調べる。

[理論]

流動している流体中では、各部分がいろいろな速度ベクトルをもって流れており、その分布は粘性により説明される。定常的な流動が起こっている流体中の流線に平行な2つの面1と面2を考える。面積がいずれも A 、面間隔が l で、その相対速度が v であるとき、面2と面1の間には必ず摩擦による力 F が働く。このとき F は

$$F = \eta \frac{Av}{l} \quad (1)$$

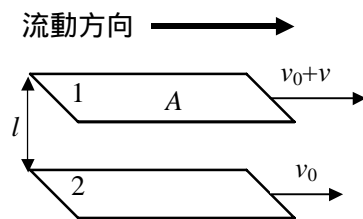


図1 液体中の面間に働く力

と表され、比例係数 η を液体の粘度という。粘度が大きいほど流体中の速度ベクトルの空間分布は小さくなる。(1)式より粘度は $[MT^{-1}L^{-1}]$ の次元を持っている。MKS単位系ではPa s、cgs単位系ではP(ポアズと読む)である。両者の関係は $1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P}$ である。

(1)式をキャピラリー中を流下する流体の体積素片に適用してキャピラリー内径にわたって積分すると、定常状態での流下速度 u が得られる。

$$u = \frac{\pi (P_1 - P_2) R^4}{8 \eta L} \quad (2)$$

ここで P_1, P_2 はキャピラリー入り口と出口の圧力、 R, L はそれぞれキャピラリーの内径と長さである。したがってキャピラリー両端の圧力差が一定であれば、流下速度は粘度に反比例することがわかる。一定体積 V の液体がキャピラリーを流れ落ちるのに要する時間 t は

$$t = \frac{V}{u} = \frac{8 \eta L}{\pi (P_1 - P_2) R^4} \quad (3)$$

であたえられ、粘度 η に比例する。

キャピラリーの半径と長さが既知のとき、液体がキャピラリーを流下する速度を実験で求めれば(3)式より粘度の絶対値が得られる。しかしながら実際にこれらの量を十分な精度で知ることが非常に難しい。それに対して、粘度既知の液体(通常は水)を基準として粘度を測定することになる。基準となる液体の粘度を η_0 として、相対粘度 η_r を次式により定義する。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

相対粘度はその定義から明らかに無次元の量である。一方、(3)式において、流下する液体では自身に働く重力が圧力差の源であるから圧力差は液体の密度に比例する。いま、試料液体と基準液体の密度をそれぞれ ρ 、 ρ_0 とすれば、おなじ粘度計で測定した基準液体の流下時間 t_0 を使って η_r を表すと、

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (5)$$

となる。

[実験手順]

・ 試料溶液の調製

モル分率 x ($= n_{\text{ethanol}} / (n_{\text{water}} + n_{\text{ethanol}})$; ただし n_{water} と n_{ethanol} は水とエタノールの物質量)にして、およそ 0, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 35, 40, 50, 60, 80, 100% の各エタノール水溶液を調製する。以下にできるかぎり正確にこれらの濃度の溶液を調製する方法を説明する。秤量した三角フラスコ(質量 m_0)に蒸留水を適量入れ、秤量する(秤量値 m_1)。水の物質量を算出し、目的の濃度の溶液を調製するのに加えるべきエタノールの物質量及び質量を計算する。これを m_1 に足し合わせて目標の全体質量 m_2^{ex} を求める。つまり、

$$m_2^{\text{ex}} = m_1 + \frac{(m_1 - m_0)}{M_{\text{water}}} \times \frac{x}{1-x} \times M_{\text{ethanol}} \quad (6)$$

を計算する。ただし、 x は目標とするエタノールのモル分率、 M_{water} 、 M_{ethanol} はそれぞれ水とエタノールのモル質量(もしくは分子量)である。フラスコを再び天秤にのせて秤量しながら、エタノールを滴下し、 m_2^{ex} に充分近づける。満足できる程度まで滴下したら、天秤の扉を閉じて秤量を行う(秤量値 m_2)。

測定に必要な試料の量はどの試料も 10 ml 程度だが、試料交換時に数回共洗いをする必要があるので、30 ml 以上の試料を作るように計算すること。

本実験においては正確に目的の濃度を調整することに本質的な重要性があるわけではなく、最終的な濃度が正確に決定できているかどうか(即ち、正確に秤量できたかどうか)が重要である。しかし“実験のうまい人”というのはこのような細かいところを丁寧にやるかどうかで決まる。細かいところを丁寧にやると、最終的なグラフがきれいに描けるといことも多い。とくに今回のように小刻みに濃度を変えるときは最終結果のきれいさがそれに支配される。

・ 測定手順

よく洗浄したウーベローデ型流下式粘度計の上部にゴム管付き三股ガラス管を取り付け、30 に温度制御した恒温槽内に鉛直に固定する。試料が接触する部分が完全に水面下に入るように注意する。試料を 5~10 ml 入れ、15 分間放置する(温度平衡が実現するのを待つため)。

バイパス管に付けたゴム管をピンチコックではさんで閉じる。キャピラリー管上部のゴム管を指でつまみ、つまんだところを上を移動しながら試料液を吸い上げる。上部標線より上まで液面が上がったら、指を放し、流下を開始する。上部標線を液面が通過する瞬間にストップウォッチをスタートさせ、下部標線を通過する瞬間にストップする。これを数回繰り返して平均をとる。回数を重ねるにつれて流下時間が短くなるときは温度平衡が充分でないので、流下時間が一定に

なるまで測定を繰り返す。

流下開始時にキャピラリー下部に気泡ができることがある。気泡ができると流れの抵抗のもとになる可能性があるため指で弾くなどして気泡を無くすこと。

実験は、まず蒸留水の測定からはじめ、ついでエタノール水溶液に移る。試料を交換するときは飼料を取りだして捨てた後、粘度計内部を次に測定する試料で数回共洗いする。その後、試料を入れ、恒温槽に戻す。

[データ処理]

・ 粘度の算出

30 における各試料溶液の密度 ρ を文献値より算出する。必要な文献値は、武田のホームページ(<http://ostwald.naruto-u.ac.jp/~takeda/>)から、授業関連のリンクをたどれば取得できる。すべて表になっているので、そのものずばりの値が得られなければ、隣接する濃度や温度の値を使って、直線補間して得ること。同様に水の密度、粘度の表から、同じ温度の密度 ρ_{water} および粘度 η_{water} を得よ。

より精密な値を求めるには最小 2 乗法などで関数に適合させるか、スプライン補間法等を用いることができる。補間法について調べてみよ。

(4), (5) 式より試料の粘度は、測定された試料と水の流下時間 t, t_{water} を使って、次の式により得られる。

$$\eta = \eta_{\text{water}} \frac{\rho t}{\rho_{\text{water}} t_{\text{water}}} \quad (7)$$

・ 結果の示し方、考察

得られた粘度の値をエタノールのモル分率に対してプロットせよ。得られたグラフの形状から、分子レベルで起こっている構造的変化について考察せよ。