

この実験では、クラジウス – クラペイロンの式を使って、液体の温度変化に対する(液体の)蒸気圧の変化を調べます。

イントロダクション

化学者たちは、温度が変化する際の蒸気圧の変化を、クラジウス – クラペイロンの式を使って説明しています。数学的に表すと、次のようになります。

$$\ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

クラジウス – クラペイロンの式を使って、蒸発のエントルピー(熱)を計算できます。この実験では、水の蒸気圧と温度の効果に関するデータを収集します。

この実験では、逆さにしたメスシリンダーの中に空気のサンプルを入れ、それを水浴の中で熱して、空気のサンプルを水蒸気で飽和させます。蒸気が冷えると、空気中の水蒸気量は減少しますが、気体のモル数は一定です。

シリンダーの中の空気のモル数を計算することによって、任意の温度における空気の分圧を求めることができます。室内の気圧をもとに簡単な計算を行うことによって、水蒸気圧を求めることができます。

空気中の水蒸気が1%以下である0°Cの近くで、空気のモル数を決定します。その場合の水蒸気量は無視できますが、計算の精度に影響します。目標は、集めたデータをクラジウス-クラペイロンの式を使って処理して、水の蒸発のエントルピーを求めることです。

Note: この方法を使うと必然的に誤差が出ます。逆さにしたメスシリンダーの中のメニスカスによって、体積の測定が不正確になります。10mlのメスシリンダーの場合には、誤差は0.2mlになります。精度の良い結果を得るためには、この値を体積の測定値から引きます。

必要な装置

- ✓ CBL
- ✓ 接続ケーブルのついた電卓
- ✓ TI 温度センサー
- ✓ 10ml のメスシリンダー
- ✓ 1リットルのビーカー
- ✓ 蒸留水
- ✓ スタンド
- ✓ ガスバーナー、三脚、石綿つき金網 (またはホットプレート)
- ✓ 点火装置(ガスバーナーを使う場合)
- ✓ プラスティックの盆
- ✓ TI-GRAPH LINK (オプション)
- ✓ マグネチック・スターラーとスターリングバー(オプション)

プログラム

プログラム CLAUDIUS を電卓にダウンロードして使用します。

装置の設定手順

図1にしたがって、次の手順で装置を接続します。

- ① それぞれの機器の下部にある入出力口を使って、接続ケーブルで CBLを電卓に接続します。
ケーブルの端をきっちり押し込んでください。
- ② 温度センサーを CBL の上側にあるチャンネル1 (CH1)に接続します。
- ③ 温度センサーをクランプを使って、スタンドに取り付けます。
- ④ CBL と電卓の電源を入れます。

これで、CBL が電卓からの命令を受け取ることができます。

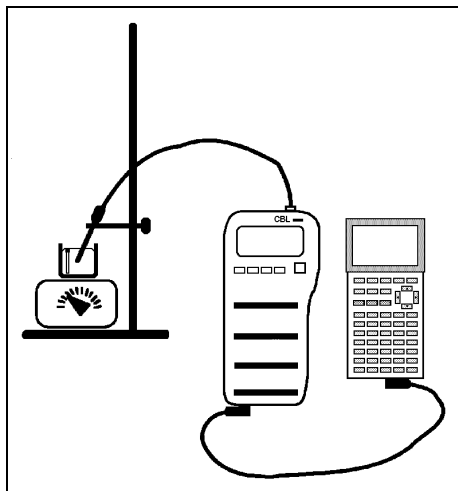


図 1：装置の設定

実験手順

- ① 10ml のメスシリンダーに蒸留水を6 -7 ml 入れます。1リットルのビーカーを水道水で一杯にします(後で述べるように、逆さにしたメスシリンダーを入れる余地を残します)。
- ② メスシリンダーを指か手でふさいで、急いでビーカーの水の中に入れます。実験の精度を上げるためには、メスシリンダーの中に水を4 - 5ml 入れます。
- ③ 必要ならば、さらに水を入れて、メスシリンダーの中の空気がビーカーの中の水で完全にふたされているようにします。
- ④ ビーカーをバーナーの上の金網に乗せます(または、ホットプレートの上に置きます)。
- ⑤ ビーカーの水が約80°C になるまで熱します。

- ⑥ メスシリンダーの中の空気の体積を慎重に観察します。水温に関係なく、メスシリンダーの中の水面が目盛りを越えたところで、ビーカーをバーナーの上から、マグネチック・スターラーの上のプラスチックの盆の上に移します。スターリングバーをビーカーの中に入れ、水全体が同じ温度になるように非常にゆっくり攪拌します。
 - ⑦ 温度センサーを取りつけたクランプを下げてスタンドに固定します。図1のように、温度センサーがメスシリンダーの横に、水に浸かっているように設置します。
 - ⑧ 気体の体積が読みとれる(10ml またはそれよりわずかに少な目)ようになったら、CBL の電源が入っていることを確認します。電卓でプログラム CLAUDIUS をスタートします。指示が表示されたら、センサーを接続したチャンネルの番号と、集めるデータの個数「20」を入力します。温度データを測定する度に、気体の体積を0.1ml の単位で読み取ります。「ML?」と表示されたら、その値を入力します。
- Note :** 温度の値を調べるためには、CBL の **[TRIGGER]** を押します。「ML?」と表示されたら、メスシリンダー内の気体の体積を0.1ml の単位で入力します。そのデータは電卓の画面に表示され、**[TRIGGER]** をもう一度押すまで、プログラムは停止します。
- ⑨ お湯が冷えてメスシリンダー内の気体の体積が変化したら、水温が約50°C になるまで、約0.2ml の間隔でさらに測定します。冷却を早めるために、氷を使ってもかまいません。しかし、その場合には小さな氷を使用します。気体の体積の変化は水温ほど速くはないので、誤差が生じます(氷を入れて水が溢れても、盆があるので問題ありません)。
 - ⑩ 水温が50°C になったら、大きな氷を入れて、5°C に冷やします。「ML?」と表示されたら、そのときの気体の体積を入力します。全データを測定したあとで、収集したデータの STAT PLOT を表示します。CBL の **[TRIGGER]** をもう一度押して、データの収集を終了します。
 - ⑪ 教室の気圧計で気圧を計って、実験ノートに記録します。

分析

1. L4 の中の温度データを処理し、表1のような表を作成してください。気体の体積は L5 に入っています。
2. 最も低い温度における温度と体積のデータと、室内の気圧データを使って、メスシリンダーの中の空気のモル数を計算してください。低温のため、水蒸気圧が無視できると仮定していることに注意します。したがって、温度が低いほど計算が正確になります。結論部分で説明される式を使って、 $P_{\text{空気}}$ と $P_{\text{水}}$ を計算してください。

3. $1/T$ を L_1 に入れ、蒸気圧 ($\ln P_{\text{水}}$) を L_2 に入れます。STAT PLOT を指定し、図2のように、 L_1 と L_2 のデータを散布図(□のマーク)にします。このグラフとクラウジウス – クラペイロンの式を使って、水の蒸発のエンタルピーを求めることができます。TI-GGRAPH LINK を使って、データをコンピュータに送って、このグラフを印刷してください。

Note : 電卓の統計機能の利用方法については、ガイドブック「*CBL System Compatible Calculators*」の“Performing Data Analysis (データ分析)”を参照してください。

4. データの精度を検査してください。次の2つの方法があります。
 - (1) 電卓の **TRACE** を使って、 65°C 周辺の温度における水蒸気圧を STAT PLOT から読んで、測定値と比較する。
 - (2) グラフから、水の沸点を推定して、それを通常の水の沸点と比較する。

結論

Note : 電卓の統計機能の利用方法については、ガイドブック「*CBL System Compatible Calculators*」の“Performing Data Analysis (データ分析)”を参照してください。

実験の精度を調べるときに、実際の気化熱 (40.6 kJ/mol) を参照することができます。実験レポートの結論部分には、実験結果に影響を及ぼした要素についても書いてください。

1. メスシリンダーの中の空気の実数、次の方程式で計算できます。

$$PV = nRT$$

ここで、 P = 室内の気圧、 V = 体積、 R = 気体定数、 T = 温度 です。

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.0188 \text{ atm})(0.0065 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L atm / K mol})(318 \text{ K})}$$

$$= 0.000227 \text{ mol air}$$

2. 絶対温度318度で体積が6.5 ml ある空気柱に対する空気圧 ($P_{\text{空気}}$) と水蒸気 ($P_{\text{水}}$) は、次のようになります。

$$P_{\text{空気}} = \frac{nRT}{V} \quad P_{\text{水}} = P_{\text{室内}} - P_{\text{空気}}$$

$$P_{\text{空気}} = \frac{(0.000227 \text{ mol air})(0.08206 \text{ L atm / K mol})(318 \text{ K})}{0.0065 \text{ L}} = 0.9113 \text{ atm}$$

$$P_{\text{水}} = 1.0188 \text{ atm room pressure} - 0.9113 = 0.1075 \text{ atm}$$

表1に、この実験の典型的な測定結果の例を示します。TI-82を利用すると、収集したデータを有効に処理でき、クラジウス－クラペイロンの式の本来の意味を理解することができます。

容積(mL)	絶対温度	1/T	P _{空気} (atm)	P _水 (atm)	lnP _水
6.5	318	0.00314	0.9113	0.1075	-2.230
6.8	323	0.00310	0.8848	0.1340	-2.010
7.2	328	0.00305	0.8486	0.1702	-1.771
7.6	333	0.00300	0.8162	0.2026	-1.597
8.3	338	0.00296	0.7586	0.2602	-1.346
9.8	344	0.00291	0.6539	0.3649	-1.008

表 1

- L₁ と L₂ に入っているデータの線形回帰モデルを求めるには、STAT CALC メニューで「LinReg L₁,L₂」と入力します。
- 1/T (x 軸) - ln P_水 (y 軸)のグラフの線形回帰は、次のようになります。

$$\begin{aligned}\text{傾き}(a) &= -5103 \\ \text{y軸との交点}(b) &= 13.785 \\ r &= -0.9949\end{aligned}$$

- 水の蒸発のエンタルピー(ΔH_{vap}) は、 ΔH_{vap} が上記の直線の傾きに関係することを使って、次のように計算できます。

$$\begin{aligned}\text{傾き} &= \Delta H_{\text{vap}}/R \quad (R = 8.3145\text{J/K mol}) \\ -5103 &= \Delta H_{\text{vap}}/8.3145\text{J/K mol} \\ \Delta H_{\text{vap}} &= 42,429 \text{ J/mol} \\ \Delta H_{\text{vap}} &\cong 42.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

図2に液体の蒸気圧 lnP_水 (y 軸)と1/温度 (x 軸)の STAT PLOT を示します。上記の3.で計算した線形回帰モデルを「Y=」に入力して、STAT PLOT と同時に表示します。window 変数は ZoomStat を使ってください。そのグラフの直線の傾きが $\Delta H_{\text{vap}}/R$ に等しくなります。

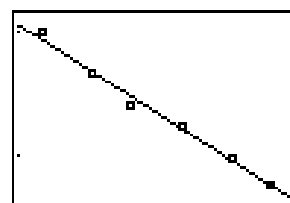


図 2 : 1/T (x 軸) - lnP_水 (y 軸)

- よく出版物で紹介されている水蒸気のエンタルピーの値は40.6 kJ/mol で、5.で求めた42.4 kJ/mol と比べると、良く合っています。