

エチレングリコール・水混合液の比熱, 比重及び蒸發潜熱

囑 託 西 脇 仁 一

1. 緒 言

エチレングリコール・水混合物の諸性質に就いては既に種々の報告⁽¹⁾が發表せられてゐるが蒸發潜熱並びに比熱に關して適當なデータが無かつた。エチレングリコール冷却法に關する研究を行ふ場合その比熱が分らぬと放熱量を計算する事が出来ぬ, 所がエチレングリコールは極めて吸濕性が強いから各種%のエチレングリコール・水混合液に就きその比熱を知つて

第 1 表

エチレングリコールの比熱測定實驗

溫度範圍 $t_1 \sim t_2$	平均比熱	測定者	
17°~96°C	0.632	De Heen	□
13°~139°C	0.6268	de Forcrand	×
13°~59.6°C	0.5848	〃	
-22.8°~9°C	0.5365	〃	
20°~195°C	0.6808	Louginine	△
20°~24°C	0.565	Schwers	●
33.5°~36.5°C	0.591	〃	

溫度	比熱	測定者	
-11.0	0.537	Parks & Kelley	○
-9.8	0.538	〃	
2.6	0.552	〃	
5.2	0.556	〃	
15.0	0.571	〃	
20.0	0.575	〃	

おく必要がある。又エチレングリコール・水混合液を蒸發冷却系に使用するとその放熱面積が水を使用した場合に比べて著しく小さくなる。今混合液の蒸發潜熱を計算で求めて置けば斯かる種類の冷却法を行つた場合に發生する蒸氣の容積及び重量等を知る事が出来る。

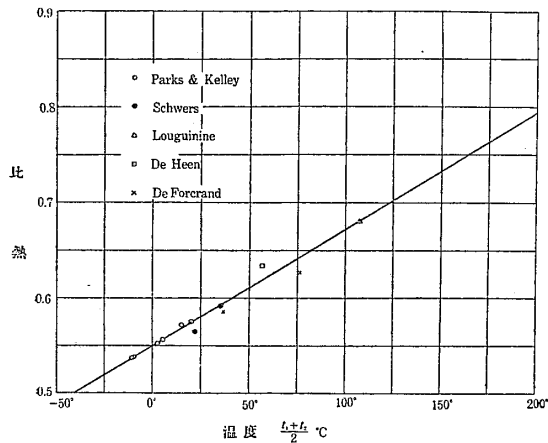
2. 比 熱

純粹のエチレングリコールの比熱に關しては既に de Heen⁽²⁾, de Forcrand⁽³⁾, Louginine⁽⁴⁾, Schwers⁽⁵⁾, Parks 及び Kelley⁽⁶⁾の測定結果がある。今エチレングリコールの比熱を c とし, 溫度の狭い範圍内では溫度の一次函數であるとする, 即ち

$$c = at + \beta$$

第1表に示す様な比熱は測定溫度範圍内 ($t_1 \sim t_2$) に於ける平均比熱 c をあらはしてゐるものとすれば

- (1) 青木. 茂呂; エチレングリコールと水との混合物の二三の性質 航研彙報 130 號 (昭和 10 年), その他 脚注 (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) 等
- (2) de Heen: Mem. Cour. Acad. Roy. Belg., 1884 頁.
- (3) de Forcrand: Compt. Rend. 132 卷, 569 頁, (1901).
- (4) Louginine: Ann. Chim. Phys. (4), 9 卷 5 號, (1900).
- (5) Schwers: Bull. Soc. Belg. (1908), 814 頁.
- (6) Parks and Kelley: Journ of the Amer. Chem. Soc., 47 卷, 2089 頁 (1925).
- (7) C. A. Taylor and W. H. Rinkenbach: Indust. and Engng. Chemistry 18 卷 7 號 (1926) 676-678 頁.



第 1 圖 エチレングリコールの比熱

第 2 表 エチレングリコールの比熱

温 °C 度	比 熱	温 °C 度	比 熱
-10.0	0.538	100.0	0.671
0.0	0.550	120.0	0.695
20.0	0.574	140.0	0.719
40.0	0.598	160.0	0.744
60.0	0.623	180.0	0.768
80.0	0.647	195.0	0.786

$$\bar{c} = \int_{t_2}^{t_1} c dt / (t_1 - t_2) = \frac{a}{2}(t_1 + t_2) + \beta$$

となり \bar{c} は $\frac{1}{2}(t_1 + t_2)$ に於ける比熱 c に等しい。第 1 圖は上述の関係により此等の實驗結果をプロットしたもので横軸は $(t_1 + t_2)/2$ をあらはしてゐる。此等の實驗値から比熱と温度との関係を求めると (t は °C 単位)

純粹エチレングリコールの比熱

$$= 0.00121 t + 0.550 \dots\dots\dots(1)$$

となり、圖中の直線は (1) 式の関係を示してゐる。これから各温度に對する比熱を算出すると第 2 表の様になる。

今エチレングリコール x モルと $1-x$ モルとを混合する場合を考へる、エチレングリコール 1 モル當りの内部エネルギーを E_G 、水の E_W とし、混合して生じたものの内部エネルギーを E_M とすれば

$$E_M = xE_G + (1-x)E_W + Q - A$$

但し上式で Q は混合する際に吸収

された混合熱、 A は混合する際考へてゐる系のなした仕事をあらはしてゐる。

従つて混合物全體の比熱 $(C_M)_v$ は

$$(C_M)_v = \frac{\partial E_M}{\partial T} = x \frac{\partial E_G}{\partial T} + (1-x) \frac{\partial E_W}{\partial T} + \frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{\partial A}{\partial T}$$

又は

$$(C_M)_v = x(C_G)_v + (1-x)(C_W)_v + \frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{\partial A}{\partial T}$$

上式で $(C_M)_v$ は混合物の定容比熱、 $(C_G)_v$ 及び $(C_W)_v$ は夫々エチレングリコール及び水 1 モル當りの定容比熱をあらはしてゐる。一般に液體に於てはその定壓比熱と定容比熱とは殆んど等しい値となるからこれ等を單に C_M 、 C_G 及び C_W とすれば

$$C_M = xC_G + (1-x)C_W + \frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{\partial A}{\partial T} \dots\dots\dots(2)$$

となる。

Nernst に依れば x モルのエチレングリコールを $(1-x)$ モルの水と混合する場合に吸収される熱量 Q は

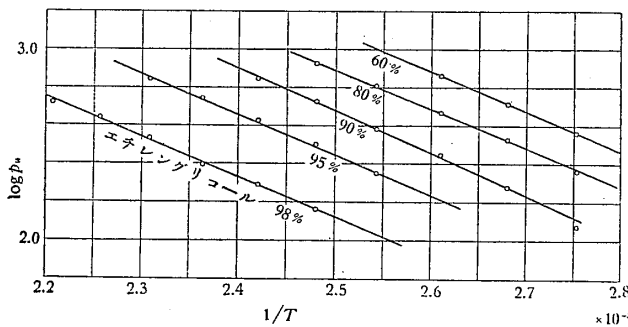
$$Q = +RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ x \ln \frac{P_G}{p_G} + (1-x) \log \frac{P_W}{p_W} \right\} \dots\dots\dots(2)$$

上式で P_G 、 P_W は夫々絶對温度 T に於ける純粹のエチレングリコール及び水の蒸氣壓；

p_G, p_W は温度 T に於ける蒸氣中の分壓を示してゐる。然るに H. M. Trimble 及び Walter Potts⁽⁸⁾ の實驗によればエチレングリコール・水混合液の蒸氣壓は次式に示す様な Young の式であらはされる。

$$\left. \begin{aligned} \log P_G &= A_G - \frac{B_G}{T} \\ \log P_W &= A_W - \frac{B_W}{T} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

又その蒸氣相中の分壓 p_G, p_W を上記の實驗結果から算出して $\log p$ と $1/T$ との関係を見る



第 2 圖 蒸氣相に於ける水蒸氣の分壓

るに第 2, 3 圖の様になり大體に於て下式の關係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \log p_G &= a_G - \frac{b_G}{T} \\ \log p_W &= a_W - \frac{b_W}{T} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(5)$$

従つて(4), (5) 式を(3) 式に代入すれば

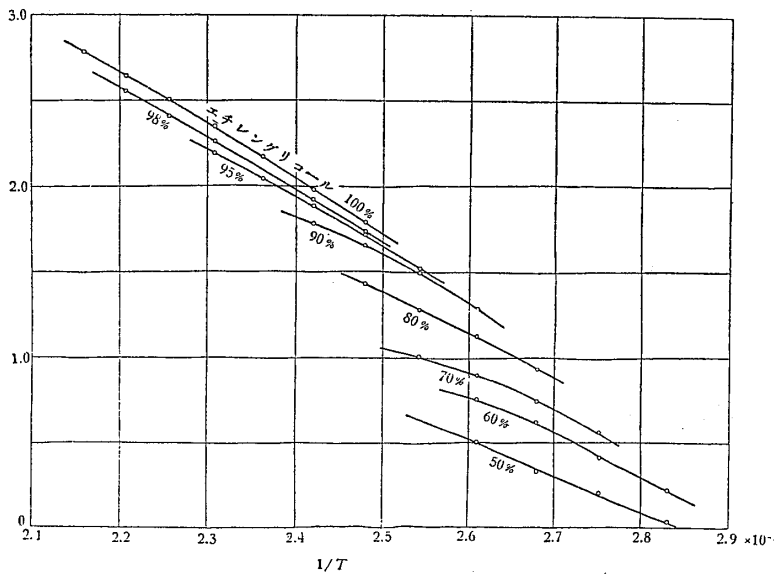
$$Q = 2.303R \{ x(B_G - b_G) + (1-x)(B_W - b_W) \} \dots\dots\dots(6)$$

となる。 B_G, B_W は純粹のエチレングリコール、水の場合の B (4式に於ける) をあらはし、 b_G, b_W は蒸氣分壓に對する b (5式に於ける) をあらはしてゐる。従つて(6) 式からエチレングリコール x モルと水 $(1-x)$ モルの混合液を作製する場合の混合熱 Q の温度 T に對する微分係數を求めると

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = 0$$

となり、蒸氣壓——温度の關係が略々 Young の式に従ふものとすれば $\frac{\partial Q}{\partial T}$ は

極めて小さい事が推定され



第 3 圖 蒸氣相に於けるエチレングリコール蒸氣の分布

(8) H. M. Trimble and Walter Potts: Glycol-Water Mixtures, Ind. & Eng. Chem. 27 卷 1 號 (1935) 68 頁。

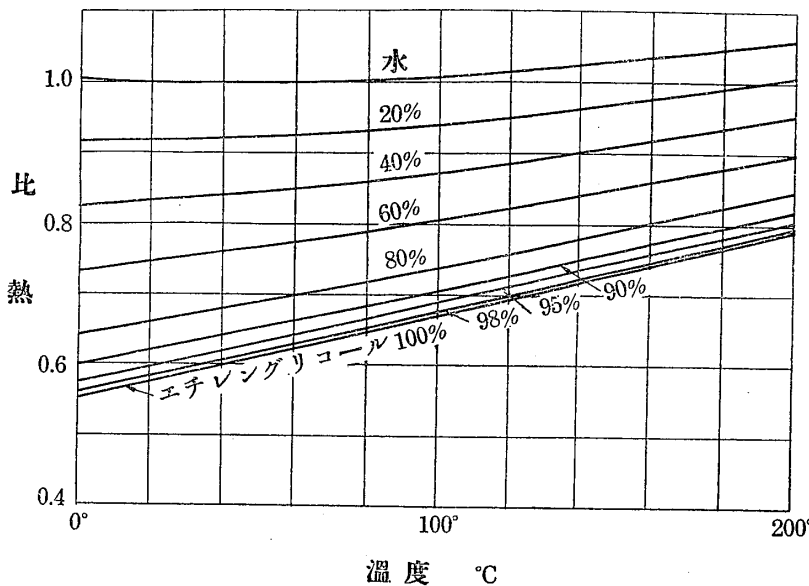
(9) de Forcrand によれば混合熱(發生)は次表の如くなり相當小さい量である。

$C_2H_6O_2 + 0.25H_2O$	1.591 Cal.	$C_2H_6O_2 + 2.25H_2O$	1.116 Cal.
≧ +0.50 ≧	1.520	≧ +2.50 ≧	1.082
≧ +1 ≧	1.383	≧ +3 ≧	1.054
≧ +1.50 ≧	1.291	≧ +4 ≧	0.929
≧ +2 ≧	1.202	≧ +5 ≧	0.767

第 3 表 エチレングリコール・水混合液の比熱

エチレングリ コール重量%	温 度 °C										
	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°	180°	195°
100	.550	.574	.598	.623	.647	.671	.695	.719	.744	.768	.786
98	.559	.583	.606	.630	.654	.678	.701	.724	.750	.774	.791
95	.573	.599	.618	.642	.665	.688	.711	.734	.759	.782	.800
90	.596	.617	.638	.660	.682	.705	.727	.749	.772	.796	.814
80	.641	.659	.677	.698	.719	.739	.759	.780	.802	.823	.840
60	.733	.744	.757	.774	.790	.806	.823	.841	.860	.880	.895
40	.824	.829	.837	.849	.861	.873	.888	.902	.919	.935	.948
20	.916	.913	.918	.925	.932	.941	.951	.963	.977	.992	1.003
0 (水)	1.008	.999	.997	1.000	1.004	1.009	1.016	1.025	1.035	1.047	1.057

る。又エチレングリコールと水とを混合する場合の容積変化に基く仕事⁽¹⁰⁾ A の温度に対する



第 4 圖 エチレングリコール・水混合液の比熱

微分係数 $\partial A/\partial T$ も $\partial E_G/\partial T, \partial E_W/\partial T$ に比べて極めて小さいものと仮定してもよからう。

上述の様な假定のもとに (2) 式を書き直すと

$$C_M = xC_G + (1-x)C_W \dots\dots\dots(7)$$

となり、この式によりエチレングリコール・水混合液の比熱を計算するに第 3 表又は第 4 圖の様になる。

3. 比 重⁽¹¹⁾

(10) de Forcrand の研究によれば

エチレングリコールと水とを混合する場合の容積変化は

	密度(實驗結果)	収縮なきものとして計算した密度	収縮率(%)
$C_2H_6O_2 + H_2O$	1.1107	1.0977	1.17
≧ $+2H_2O$	1.0951	1.0783	1.53
≧ $+2.25H_2O$	1.0900	1.0746	1.41
≧ $+2.50H_2O$	1.0853	1.0714	1.28

$C_2H_6O_2 + 2H_2O$ の場合に収縮率が最大となりその場合の仕事は 0.60 cal で極めて小さい。

(11) 既に前述の青木、茂呂兩氏の報告中にも比重に關して記載してあるが、種々の温度に於ける比重が分つてゐると實用上頗る便利であるので青木、茂呂兩氏に御願ひして測定して頂いた。

第4表 エチレングリコール・水混合液の比重

溫度 °C	エチレングリコール重量%							
	100%	95%	90%	80%	70%	60%	50%	0%(水)
0.0	1.1270	1.1206	1.1143	1.1016	1.0889	1.0761	1.0634	0.9999
5.0	1.1236	1.1175	1.1113	1.0989	1.0865	1.0742	1.0618	1.0000
10.0	1.1202	1.1141	1.1081	1.0961	1.0840	1.0720	1.0599	0.9997
15.0	1.1167	1.1108	1.1049	1.0931	1.0814	1.0696	1.0579	0.9991
20.0	1.1132	1.1075	1.1017	1.0902	1.0787	1.0672	1.0557	0.9982
25.0	1.1097	1.1041	1.0984	1.0872	1.0759	1.0646	1.0534	0.9971
30.0	1.1060	1.1005	1.0950	1.0839	1.0729	1.0619	1.0508	0.9957
35.0	1.1025	1.0970	1.0916	1.0808	1.0699	1.0591	1.0483	0.9941
40.0	1.0988	1.0935	1.0882	1.0775	1.0669	1.0562	1.0455	0.9922
45.0	1.0951	1.0899	1.0846	1.0742	1.0637	1.0532	1.0427	0.9902
50.0	1.0914	1.0862	1.0810	1.0707	1.0604	1.0501	1.0397	0.9881
55.0	1.0876	1.0825	1.0774	1.0672	1.0570	1.0468	1.0367	0.9857
60.0	1.0837	1.0786	1.0736	1.0636	1.0535	1.0435	1.0335	0.9832
65.0	1.0798	1.0748	1.0698	1.0599	1.0500	1.0401	1.0302	0.9806
70.0	1.0759	1.0709	1.0660	1.0562	1.0464	1.0366	1.0268	0.9778
75.0	1.0720	1.0671	1.0623	1.0526	1.0429	1.0331	1.0234	0.9749
80.0	1.0680	1.0632	1.0584	1.0488	1.0392	1.0296	1.0199	0.9718
85.0	1.0641	1.0593	1.0545	1.0450	1.0355	1.0259	1.0164	0.9687
90.0	1.0601	1.0554	1.0507	1.0412	1.0317	1.0222	1.0127	0.9653
95.0	1.0562	1.0515	1.0468	1.0373	1.0279	1.0185	1.0091	0.9619
100.0	1.0522	1.0475	1.0428	1.0335	1.0241	1.0147	1.0053	0.9584
105.0	1.0483							
110.0	1.0443							
115.0	1.0404							
120.0	1.0364							
125.0	1.0325							
130.0	1.0285							
135.0	1.0246							

エチレングリコールは吸濕性が極めて強く、又水と混合して使用する事もあるから、比熱その他の量を知らんが爲には水の含量を比重により求める必要が屢々ある。その比重は供試品により多少異つて来るが、ある一例につき青木、茂呂兩氏の測定した結果を示すに第4表の様になる。

4. 蒸發潜熱⁽¹²⁾

第5圖に示す蒸氣壓—溫度の關係から Clapeyron の式によりエチレングリコール・水混合

(12) 拙稿、航空發動機の蒸發冷却法に關する二三の參考データ、日本航究學會誌3卷9號、35~41頁。

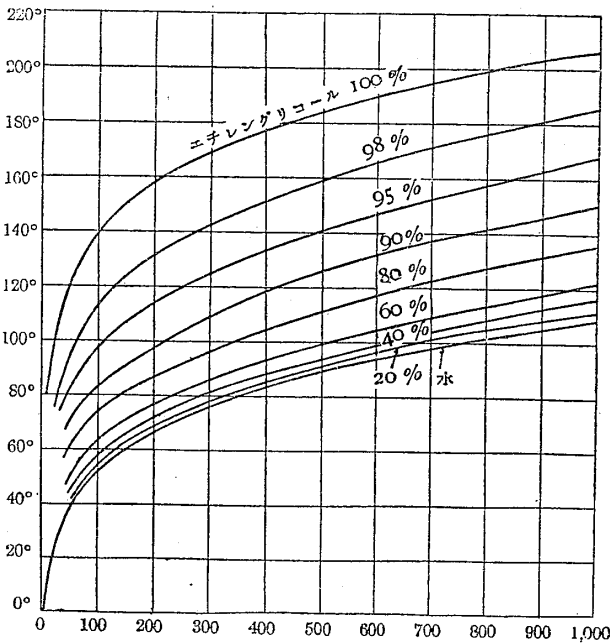
液の蒸發潜熱を求める事が出来る。即ち飽和液體の體積を v' , 飽和蒸氣の體積を v'' , 蒸發潜熱を r とすれば

$$r = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (v'' - v') \dots\dots\dots(8)$$

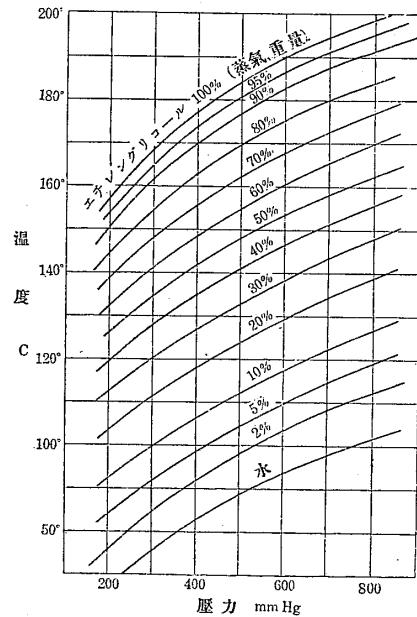
上式に於て $v'' \gg v'$, $pv = RT$ とおけば

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{r}{ART^2} \dots\dots\dots(9)$$

$$\therefore \frac{r}{ART} = -\ln p + c \dots\dots\dots(10)$$



第 5 圖 エチレングリコール・水混合液の沸騰點と蒸氣壓

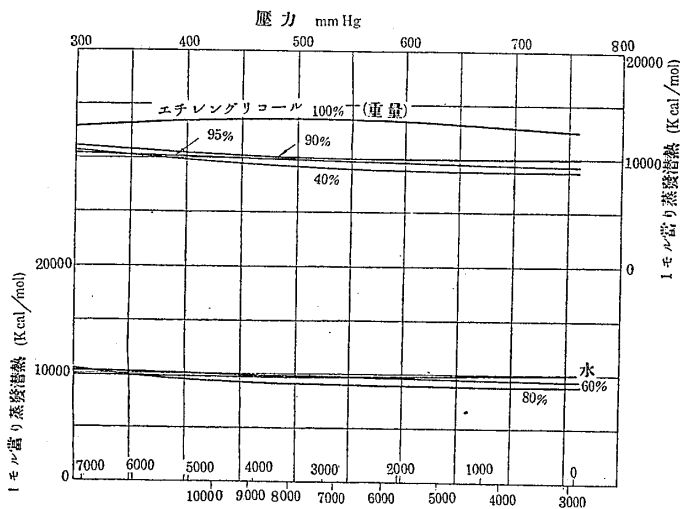


第 6 圖 エチレングリコール・水混合蒸氣の蒸氣壓と溫度

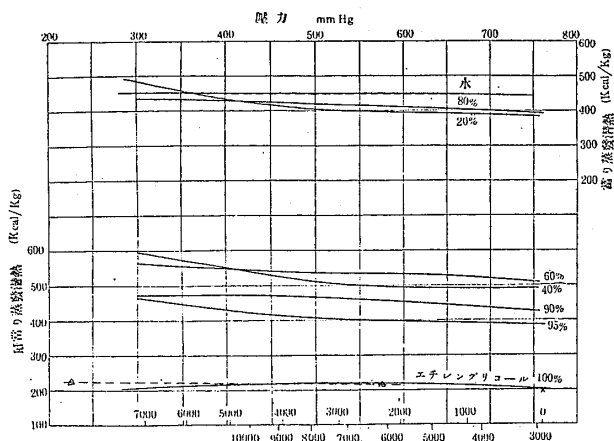
但し c は積分常數である。第 5 圖の蒸氣壓曲線圖上の 2 點 1, 2 に於ける p, T の價 p_1, p_2 及び T_1, T_2 が分れば次式により 1, 2 間の平均の r を求める事が出来る。

$$r = AR \frac{\ln p_1/p_2}{(1/T_2 - 1/T_1)} \dots\dots(11)$$

故に蒸氣壓曲線を細く分けて p, T を求め(11)式により各種%のエチレングリコール・水混合液の 1 モル當り蒸發潜熱を算出した結果を示すに第 7 圖の様になる。更に蒸發した混合蒸氣の組成を第 6 圖により求めて混合液 1 kg 當りの



高度 m { 上の尺度は冷却系の壓力を大氣壓と等しくした場合
下の尺度は冷却系の壓力を +0.3 氣壓にした場合
第 7 圖 1 モル當り蒸發潜熱



第 8 圖 エチレングリコール 1 kg 當り蒸發潜熱

高度 { 上の尺度は冷却系の壓力を大氣壓と等しくした場合
 m { 下の尺度は冷却系の壓力を +0.3 氣壓にした場合

第 8 圖 エチレングリコール 1 kg 當り蒸發潜熱

ングリコールにつき 760 mm Hg の時の蒸發潜熱を實驗的に求めた結果 (190.90 cal/gr) を示してゐる. de Forcrand の使用した蒸氣壓—溫度のデータは第 5 表の様に 5 點で然も壓力の低い場合についてあつて、このデータを使用して計算すると de Forcrand の與へた蒸發潜熱の價と等しくなるから第 8 圖の様に 100% エチレングリコールについて種々の値を生じたのは蒸氣壓のとり方によるものだと思ふ. 何れが正しいかは今後の研究に俟たねばならぬが實用上はどちらの値を採用しても大して差異を生ぜぬ.

終りに當り本計算に關し御懇切なる御示教を賜つた永井所員並びに田中所員、化學部の青木、石井氏及び援助をうけた黒田、川口、瀬野氏等に原く御禮申し上げます.

蒸發潜熱を示すと第 8 圖の様になる.

前述の 1, 2 なる點のとり方は各種混合比の液につき同じ様にとり、Trimble 等の實驗データが餘り詳しくない關係上相當に簡単な計算を行つた. 水についてもこれと同じ精度の計算を行ひその結果と Knoblauch-Raisch-Hausen のデータ(第 8 圖上方水に對する點線) と比べると大して違はぬから第 7, 8 圖のデータは 2~3% の誤差内で充分實用になる様である. 又圖中の鎖線(第 8 圖下方)は de Forcrand が自分で測定した蒸氣壓線から前同様 Clapeyron の式により算出した結果を示し、×點は Louguinine が 100% エチレ

第 5 表

溫度 °C	蒸氣壓 Hgmm
186.0	544.3
173.2	357.3
140.8	101
136.7	83
122.5	44

(13) de Forcrand: 前掲.