

エタノールのゲル化についての研究

静岡県立科学技術高等学校 自然科学部
2年 飯塚琉心 杉山主記 鍋田汐南 原衣里

1 動機

私たちは実験書で酢酸カルシウム、エタノールによる固形燃料（以下、作成した固形燃料をゲルとする）の作り方を知り興味を持った。実際に作成し燃焼させると、市販のものに比べて燃焼時間が短いことに気づいた。そこで私たちは、燃焼時間を長くするため、様々な実験をして調べることにした。また、ゲル化の仕組みは、分かっていないとあったのでなぜ酢酸カルシウム、エタノールによりゲル化するのか、その仕組みを調べようと考えた。

2 目的

- (1) エタノールの保持量が高いゲル作りの条件・方法を調べる。
- (2) 酢酸カルシウム、エタノールによるゲル化の仕組みを調べる。

3 ゲルの作成方法

- (1) 酢酸カルシウム2水和物を蒸留水に溶かし飽和溶液を作る。
- (2) (1) の酢酸カルシウム飽和溶液をろ過する。
- (3) 酢酸カルシウム飽和溶液のろ液は、メスシリンダーを使い実験にあわせた量を正確に量り取る。
- (4) 同様にエタノールを量り取る。
- (5) 酢酸カルシウム飽和溶液のろ液を容器に移し、そこにエタノールを加えゲルを作成する。

4 実験1 ゲルの成分の割合を変えゲルを作成し、熱量を比較することで2液の最適比を求める

(1) 実験方法

ア 酢酸カルシウム飽和溶液のろ液にエタノールの比を変えてゲルを作成する。酢酸カルシウム飽和溶液のろ液は1回目 10ml、2回目、3回目 5ml に対して加えるエタノールの体積比を 1 : 1, 1 : 1.5, … 1 : 6 の 11 段階に変えてゲルを作成する

イ 作成した 11 種に対し、各 5ml を蒸発皿に入れて燃焼させた。

ウ ビーカーに水 30ml を入れ、水の最初の温度と最高温度を計測し温度上昇から熱量を算出した。

エ 以上の実験を 3 回行った。

※このとき空気中に逃げる熱量は考えないこととした。

(2) 結果及び考察

グラフから酢酸カルシウム：エタノールが 1 : 1 から 1 : 2 にかけては熱量が増しており、一定量の酢酸カルシウム飽和溶液のろ液に対してゲルのエタノール保持量が増加しているといえる。酢酸カルシウム一定量に対し保持できるエタノールの量は体積比 1 : 2 のときといえる。

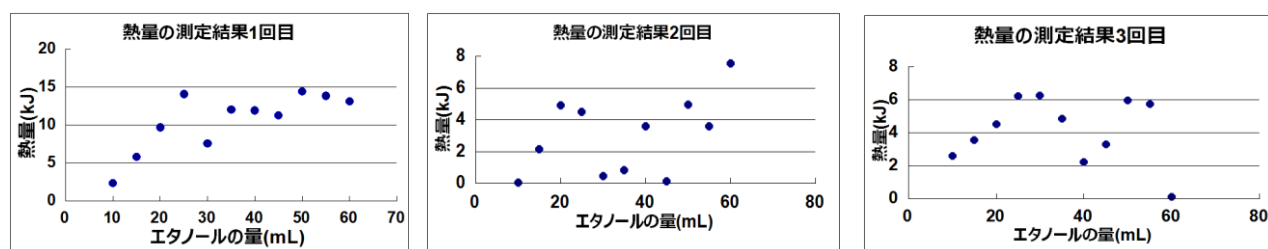


図1 熱量計測結果

5 実験2 エタノール保持量への温度の影響

(1) 実験方法

ア 常温の場合は、常温に保った酢酸カルシウム溶液をろ過し、エタノールを加えゲルを作成した。低温の場合、氷水に30分酢酸カルシウム飽和溶液を入れておき、その後酢酸カルシウム飽和溶液をろ過し、ろ液に冷やしておいたエタノールを加えゲルを作成した。

イ 酢酸カルシウム飽和溶液のろ液を2mLとして加えるエタノールを2mL、4mL、6mL、8mL、10mL、12mL、14mL、16mL、18mL、20mLの10段階に分けてゲルを作成する。

ウ メスシリンダーを用いて残った液の量を測り比較した。

エ 以上の実験を3回行い、平均を出した。

(2) 結果及び考察

1:3から残った液の量が増えている。低温(0℃)、常温(28℃)で大きな差はない。低温の方が酢酸カルシウム飽和溶液の溶解度は大きいのにゲルに違いが出なかった理由は

- ① 0℃で30分酢酸カルシウム飽和溶液を置ろ過したがそれでは水への溶解が十分進まず、30℃の時と実際の溶解度は違いがないのではないかと。
- ② 両者ともろ液の体積を2mLで行ったが含まれる溶媒の水の量、酢酸カルシウム量は調べていないため、これらの比がゲル化するときに関係しているのではないかと。
- ③ 常温から低温にしたことで溶解度が増したはずなのに十分溶解せず液が不飽和になっているのではないかと。図2から酢酸カルシウム飽和溶液ろ液:エタノール量は1:2で最適比と考えられる。

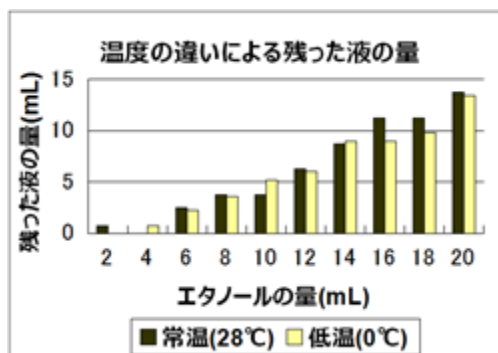


図2 温度の違いによる残った液の量結果

6 実験3 ゲルの作成方法を変えたことによるゲルのエタノール保持量の違い

(1) 実験方法

ア 酢酸カルシウム飽和溶液ろ液を2mLとり、エタノール2mL、4mL、6mL、8mL、10mLと量をかえ、エタノールに酢酸カルシウム飽和溶液ろ液を適下して加える方法でゲルを作成する。

イ メスシリンダーを用いて残った液の量を測り比較した。

(2) 結果と考察

酢酸カルシウム飽和溶液ろ液を適下したゲルの作成方法の方が少なくなっている。通常の方法ではゲルが液面にできふたをしてしまい接触面積が少なく液が残る。今回の方法では滴下した部分のゲル化が起り沈み、接触面積がつねに十分大きい状態でゲル化するため残った液が少ないと考えられる。割合が1:2のときはどちらも液が残っていないため入れ方による違いはない。

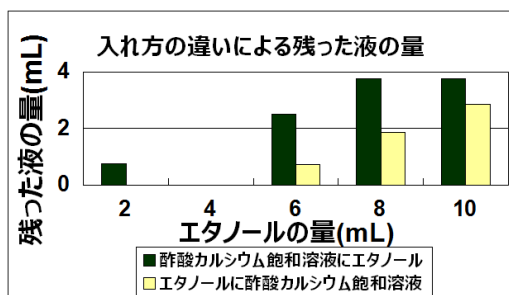


図3 入れ方の違いによる残った液の量結果

7 実験4 ゲルの成分の溶液の粘度の測定

(1) 実験方法

- ア オストワルド相対粘度計内径 0.5mm に 5ml の試料を入れ(大きな球部側の口)、球部の上辺(以下A地点とする)まで吸い上げる。
- イ A地点から球部の下辺(以下B地点とする)までの液体が流れるのにかかる時間を測定する。
- ウ 時間を比較することで、粘度の大きさの比較ができる。
- エ 6～8℃、18℃、30℃と3つの条件で温度を変えた恒温槽を用意し各3回測定し平均をとった。

(2) 結果と考察

水、酢酸、エタノールと粘度が増しさらに酢酸、水、エタノールの混合液、水、エタノールの混合液で粘度が増した。水、酢酸、エタノールの混合液では酢酸は電離し、酢酸イオン状態でも存在するため、粒子間の結合が増し粘性が高くなったのではないかと考えた。

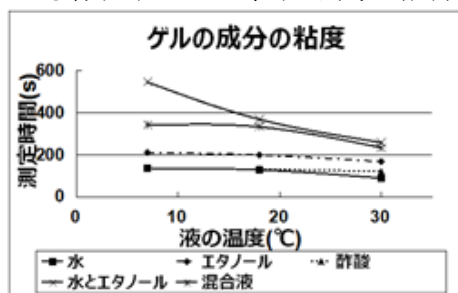


図4 ゲルの成分の粘度結果

8 実験5 6種の塩を用いてのゲル化を調べる

(1) 実験方法

- ア 6種の塩(酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム)の飽和溶液のろ液を用意する。
- イ 6種の塩の飽和溶液のろ液:エタノールの体積比を1:1にしゲル化するかを調べた。

(2) 結果と考察

- ア 酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム塩化カルシウムでは、エタノールを加えるとすぐに小さな結晶がたくさん現れた。塩化ナトリウムは白濁沈殿が生じた。酢酸カルシウムのみゲル化した。
- イ 用いた塩の化学的性質を調べたところ、酢酸カルシウム、塩化ナトリウムのみエタノールに不溶性だとわかった。実験結果より、酢酸イオン、カルシウムイオンだけでは、ゲル化しないと考えた。

表1 6種の塩を用いてのゲル化結果

	CH_3COO^-		Cl^-	
Na^+	NaCH_3COO	×	$\text{NaCl} \times$	×
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	×	MgCl_2	×
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times$	○	CaCl_2	×

9 実験6 結晶構造の比較

(1) 実験方法

<電子顕微鏡で観察>

ア ゲルを数日間放置し乾燥させる。

イ 乾燥した結晶は、電子顕微鏡を用いて結晶を観察する。

<光学顕微鏡で観察>

ア 酢酸カルシウム飽和溶液のろ液をホールスライドガラスにとり、観察する。

イ 結晶が析出したしたら、結晶の直径、短径を各結晶 60 個、接眼マイクロメーターを用いて計測し平均を出す。

ウ ホールスライドガラスに酢酸カルシウム飽和溶液のろ液をいれエタノールを加えゲル化させたものについても結晶の直径、短径、各結晶 60 個につき接眼マイクロメーターを用いて計測し平均を出す。

エ塩化ナトリウムの結晶を観察し結晶構造を比較する。

(2) 結果と考察

<電子顕微鏡で観察>

盛り上がった結晶部分を電子顕微鏡 600 倍で観察すると図 5 のように短径の平均が $2.8 \mu\text{m}$ の柱状結晶が横並びに多数観察された。

<光学顕微鏡で観察>

まず小さな結晶が現れた。その後ウニのとげのような柱状の結晶が見えゲル化した。

酢酸カルシウムの結晶は細長い柱状結晶だがエタノールを加えると横方向の結晶成長より縦方向の結晶の成長がより大きくなったといえる。

塩化ナトリウムの結晶を観察すると立方体の結晶が見られた。

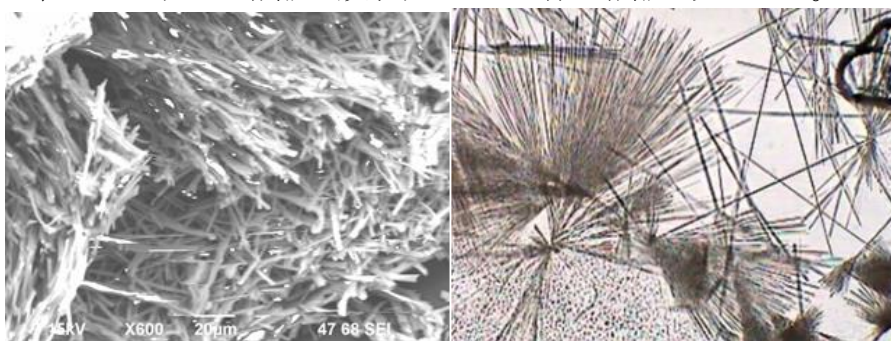


図 5 電子顕微鏡写真

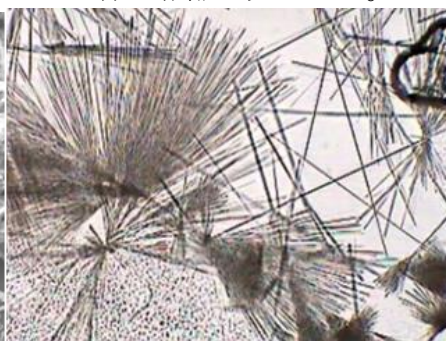


図 6 光学顕微鏡写真

10 総合考察

<ゲル化の仕組み>

酢酸カルシウムは溶液中で水和し、カルシウムイオンと酢酸イオンに電離する。酢酸カルシウム弱酸強塩基の塩だが、溶液の pH を測定したところ中性だったので、塩の加水分解があったとしても無視できると考えた。次に、エタノール添加によりエタノールが水和し、水に溶ける。そのため、イオンを溶かしていた自由水が減少する。その後、自由水がなくなり溶けていられなくなったカルシウムイオン、酢酸イオンが結合し、結晶が細長くのびていく。エタノールが横方向の結晶間のすきまに入るために、横方向の結晶成長は粘度が高くなってさまたげられるのではないかと考えた。エタノールが結晶間の隙間に入るしくみは酢酸イオンの疎水基部分が結合し、ゲル化するからと考えた。

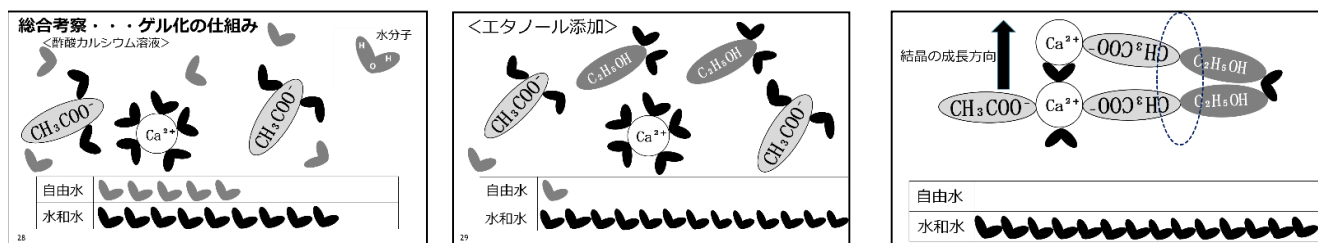


図7 ゲル化の仕組み

11 反省と課題

酢酸カルシウムのろ液とエタノールの体積比 1 : 2.5 が最適比か調べる。

他のアルコール（メタノール、プロパノール）でゲルを作成し燃焼実験を行い熱量の違いを調べる。

実験に用いた酢酸カルシウムを再度使用しゲルを作成。

12 参考文献

『たのしくわかる化学実験事典』 左巻健男 著 東京書籍出版

『化学大辞典 1～10』 化学大辞典編集委員会 共立出版株式会社

『測定から読み解くレオロジーの基礎知識』 上田隆宣 著 日刊工業新聞 社

『水にまつわるエトセトラ』 長澤裕 大阪大学基礎工学研究科

『カルシウムイオンとマグネシウムイオンの水和構造水和エネルギー』

菅原貴弘 相田美砂子 広島大学理学部

『食塩の結晶について』 岡原次郎

『結晶成長の基礎知識』 植田夏

『塩の析出環境条件と結晶形状』 村上正祥 日本海水学会誌 第 54 巻 2 号