n-ヘキサンおよびn-オクタンの表面張力の測定*

岡田 昌章^{*1}, 大竹 俊幸^{*2}
服部 賢^{*1}, 渡部 康一^{*3}

Measurements of the Surface Tension for n-Hexane and n-Octane

Masaaki OKADA, Toshiyuki OHTAKE,
Masaru HATTORI, and Koichi WATANABE

The surface tension of two alkanes, namely n-hexane(C_6H_{14}) and n-octane(C_8H_{18}), are investigated for temperatures from 273 K to 463 K in the present study. Under the coexistence of the sample liquid with its saturated vapor in equilibrium, the surface tension has been measured by the capillary rise method. At the same experimental condition, two sets of surface tension data have been independently obtained with two different Pyrex glass capillaries I and II whose inner radii are 0.1516 ± 0.0004 and 0.1703 ± 0.0005 mm, respectively. The purities of samples are not less than 97 % for n-hexane and 99 % for n-octane. The accuracy of surface tension measurements is estimated better than ± 0.20 mN/m. The temperature dependence of the present results has been represented by van der Waals-type correlation with a standard deviation of 0.14 mN/m for n-hexane and 0.12 mN/m for n-octane, respectively. The uncertainty of the present correlations is estimated to be ± 0.2 mN/m.

Key Words : Thermophysical Properties, Surface Tension, Capillary Rise Method, Capillary Constant, Paraffin Hydrocarbons, Alkanes, n-Hexane, n-Octane

1. 緒 言

著者らは、これまでに7種類のハロゲン化炭化水素(フロン系冷媒)の表面張力の広い温度範囲にわたる測定⁽¹⁾⁽²⁾, および17種類のフロン系冷媒の表面張力の温度依存性を与える相関式の作成⁽³⁾について報告した。さらに、一般相関式の開発を目的として、これらの表面張力相関式の係数と各物質の分子構造との関係についても検討している。この研究を系統的に進めるために、まず分子構造が最も基礎的と考えられるパラフィン炭化水素(C_nH_{2n+2})の表面張力について現在注目している。そこで本研究では、2種類のパラフィン炭化水素、n-ヘキサン(C_6H_{14})とn-オクタン(C_8H_{18})の表面張力を273 Kから463 Kの温度範囲において実験的に明らかにしたので報告する。

2. 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置は、毛管上昇法の原理に基づいており、著者らが以前にハロゲン化炭化水素の表面張力測定に用いたものと基本的には同じであって、その詳細については既に報告している⁽¹⁾⁽²⁾。実験装置の概要を図1に示す。毛管上昇法において、表面張力 σ は次式で与えられる⁽⁴⁾。

$$\sigma = gr(\rho' - \rho'') \times (h_0 + r/3 - 0.1288r^2/h_0) / 2 \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 h_0 は試料液体の毛細管中の上昇高さ、 θ は液体と毛細管内壁との接触角、 g は重力加速度、 r は毛細管の内半径、 ρ' と ρ'' はそれぞれ試料物質の飽和液体密度および飽和蒸気密度である。

毛細管の内半径 r は、水銀重量法によって精密に測定した。使用した2本のバイレックスガラス製毛細管は、60数本の中から選び出した内半径ができるだけ均一なものであるが、それでも完全には均一でないので長さ方向に対する内半径の変化についても精密に測定した。そして、表面張力の算出においては、メニスカ

* 昭和62年8月21日 第65期全国大会講演会において講演、原稿受付 昭和63年8月16日。

^{*1} 正員、長岡技術科学大学(〒940-21 長岡市上富岡町1603-1)。

^{*2} 日本精機(株)(〒940 長岡市東蔵王2-2-34)。

^{*3} 正員、慶応義塾大学理工学部(〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

スのある位置における内半径の値にバイレックスガラスの熱膨張を考慮して用いた。2本の毛細管に対して今回の測定で主に用いた内半径の値は毛細管Ⅰで 0.1516 ± 0.0004 mm, 毛細管Ⅱで 0.1703 ± 0.0005 mm である。毛管上昇法においては, 毛細管内壁の汚れは特に測定誤差の大きな原因となるので, 最初にアセトンで, そして最後に, 毛細管内に蒸留水の圧入を十分な回数繰り返して洗浄した。さらに, 測定においては常に後退接触角となるよう留意したので, 接触角 θ はゼロとみなすことができる。この装置で毛細管を2本同時に使用している理由は, 2本の毛細管中の液体の上昇高さの差から表面張力を求める(示差毛管上昇法)ためではなく, 同一の実験条件において, それぞれの毛細管で通常の毛管上昇法により独立に2点の実測値を得ることにある。この2点の値の一致具合から, 測定の信頼性を高めることができる。なお, この装置で示差毛管上昇法の原理による表面張力値も求まるが, 2本の毛細管の内半径の値が近いので誤差が大きくなるので結果として採用していない。

上昇高さ h_0 は, 読み取り顕微鏡で測定した。飽和液体密度 ρ' および飽和蒸気密度 ρ'' の値は, 既存の熱物性値集⁽⁵⁾より求めた。測定は, 試料容器を恒温槽内に設置し ± 10 mK 以内の一定温度に維持して行った。試料温度の測定は, IPTS-68に従って検定された白金抵抗測温体を試料容器内に取り付けて行った。今回の測定において, 試料は市販の特級試薬を

用いた。試料の充填においては, 空気等の混入を防ぎ, 試料容器内が純物質の飽和液体と飽和蒸気の共存状態となるよう留意した。これらの試料の純度は n-ヘキサンで97%以上, n-オクタンで99%以上である。なお, 本測定の温度範囲および測定対象物質について, 測定原理および装置による測定精度を式(1)にもとづき見積ると, 最大 ± 0.2 mN/m となる。

3. 測定結果および検討

測定は再現性の確認をするために, 各物質について試料を充填し直してそれぞれ4シリーズ行った。得られた測定点数は, n-ヘキサンについて80点, n-オクタンについて78点である。これらの実験結果を表1および図2に示した。なお, 表1中の毛管定数 a^2 は, 表面張力 σ と次式によって関係づけられる。

$$\sigma = g(\rho' - \rho'') a^2 / 2 \quad \cdots \cdots (2)$$

図2からも判るように表面張力は一般に温度の上昇と共に減少し, 気液界面の消滅する臨界温度ではゼロになる。次に示す van der Waals 型の相関式は, この関係を簡潔によく表す式として従来広く用いられている。

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_c)^n \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで, σ は表面張力 (mN/m), T は試料温度 (K), T_c は臨界温度 (K), σ_0 と n は物質により決まる定数である。また, 先に述べたように著者らはこの型の相関式を用いて17種類のフロン系冷媒について表面張力相関式を作成したが⁽³⁾, その際にも, この van der Waals 型の相関式は, 信頼性が高いと思われる実測値を広い温度範囲にわたってよく表せることが確かめられた。そこで, 本研究で得られた測定結果に対してもこの相関式を用い, 最小二乗法によって

図1 表面張力測定装置概要

図2 表面張力の測定結果

σ_0 と n を決定した。なお、相関式の作成にあたっては、従来報告されている値⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ も加えて検討した。得られた結果を、用いた臨界温度の値⁽⁶⁾ と共に表 2 に示した。また、得られた相関式からの各研究者による実測値の偏差を、n-ヘキサンについては図 3、n-オクタンについては図 4 にそれぞれ示した。

これらの図から判断すると、実測値のばらつきは、n-ヘキサン、n-オクタンとも、 $\pm 0.15 \sim 0.20$ mN/m 程度であり、従来著者らが行ったフロン系冷媒に対するばらつき ± 0.1 mN/m に比べてやや大きかった。試料を充填し直して行った 4 シリーズの測定の再現性は良好であったが、2 本の毛細管の結果を比べると今

回は、毛細管 II による値が若干小さくなる傾向がみられた。しかしながら、これらはいずれも先に見積った測定精度の範囲内であり、以上のことから総合的に判断して、本実測値の正確さは ± 0.2 mN/m と考えている。また、本実測値と従来報告されている値⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ とは良好な一致を示した。

van der Waals 型の相関式については、n-ヘキサンの低温域における Grigor'ev⁽⁸⁾ の実測値を除けば、n-ヘキサンおよび n-オクタンについても表面張力実測値の挙動をよく表せることがわかった。この低温域における値は van der Waals 型の相関式より若干小さくなるが、ここでは以下の 2 つの理由から相関式の方

表 1 表面張力の測定結果

		Capillary I		Capillary II				Capillary I		Capillary II		
Run	T K	σ mN/m	a^2 mm ²	σ mN/m	a^2 mm ²	Run	T K	σ mN/m	a^2 mm ²	σ mN/m	a^2 mm ²	
n-hexane (C ₆ H ₁₄)						n-octane (C ₈ H ₁₈)						
1	273.91	20.60	6.211	—	—	1	274.53	23.50	6.680	—	—	
	283.19	19.60	5.986	—	—		283.21	22.63	6.506	—	—	
	293.16	18.60	5.757	18.34	5.673		293.21	21.66	6.292	—	—	
	303.17	17.47	5.487	17.28	5.429		303.07	20.75	6.097	—	—	
	313.22	16.41	5.233	16.24	5.179		313.15	19.75	5.874	—	—	
	323.21	15.39	4.986	15.22	4.930		323.19	18.83	5.667	—	—	
	333.18	14.41	4.746	14.22	4.684		333.16	17.88	5.450	—	—	
	343.18	13.44	4.501	13.25	4.437		343.09	17.00	5.250	—	—	
	353.22	12.47	4.254	12.27	4.186		353.22	16.03	5.018	15.96	4.992	
	363.01	11.47	3.990	11.32	3.940		363.10	15.17	4.814	15.07	4.782	
2	276.28	20.45	6.186	20.11	6.084	2	283.92	22.40	6.439	22.24	6.393	
	283.22	19.70	6.015	19.34	5.905		293.28	21.54	6.258	21.41	6.219	
	293.34	18.65	5.776	18.29	5.665		303.18	20.62	6.058	20.48	6.017	
	303.12	17.59	5.526	17.27	5.423		313.18	19.62	5.836	19.51	5.801	
	313.17	16.54	5.273	16.24	5.177		323.21	18.69	5.626	18.60	5.598	
	323.19	15.51	5.024	15.21	4.928		333.17	17.69	5.394	17.63	5.374	
	333.19	14.52	4.782	14.21	4.681		343.17	16.72	5.164	16.71	5.160	
	343.18	13.51	4.526	13.25	4.438		353.19	15.83	4.954	15.80	4.947	
	353.18	12.54	4.278	12.28	4.190		363.21	14.93	4.738	14.87	4.721	
	363.20	11.56	4.023	11.32	3.941		3	353.18	16.20	5.070	16.02	5.015
3	358.11	11.91	4.104	11.82	4.073	363.09		15.29	4.853	15.11	4.794	
	363.15	11.48	3.995	11.33	3.943	373.16		14.39	4.634	14.22	4.579	
	373.06	10.52	3.739	10.48	3.725	383.18		13.49	4.411	13.33	4.361	
	383.15	9.54	3.470	9.41	3.423	393.17		12.59	4.185	12.46	4.142	
	392.98	8.66	3.228	8.61	3.209	403.12		11.73	3.969	11.60	3.923	
	403.55	7.63	3.929	7.52	2.890	412.88		10.91	3.757	10.78	3.713	
	412.08	6.84	2.698	6.77	2.669	423.09		10.04	3.526	9.93	3.487	
	423.45	5.92	2.430	5.80	2.381	433.22		9.20	3.302	9.11	3.268	
	433.83	5.04	2.156	4.95	2.120	443.06		8.38	3.072	8.28	3.035	
	443.04	4.23	1.888	4.25	1.897	453.15	7.55	2.838	7.47	2.810		
4	353.14	12.40	4.232	12.35	4.179	463.15	6.78	2.619	6.69	2.585		
	4	363.35	11.43	3.981	11.30	3.936	4	353.19	16.17	5.062	15.92	4.984
		373.15	10.52	3.738	10.39	3.692		363.08	15.26	4.843	15.01	4.763
		383.20	9.53	3.465	9.44	3.432		373.15	14.36	4.623	14.19	4.569
		393.09	8.61	3.210	8.49	3.167		383.21	13.44	4.396	13.30	4.350
		403.21	7.65	2.937	7.60	2.915		393.10	12.58	4.181	12.41	4.123
		413.13	6.90	2.731	6.72	2.659		403.19	11.69	3.955	11.55	3.906
		423.17	—	—	5.84	2.393		413.19	10.82	3.727	10.71	3.692
		433.18	—	—	4.98	2.124		423.15	9.99	3.508	9.89	3.475
		443.25	4.22	1.888	4.15	1.856		433.21	9.12	3.273	9.01	3.231
453.17		3.42	1.613	3.39	1.596	443.24		8.34	3.059	8.22	3.016	
463.28	2.65	1.335	2.60	1.307	453.09	7.54	2.836	7.45	2.800			
					463.00	6.72	2.594	6.65	2.567			

が Grigor'ev らの実測値よりも信頼性が高いと判断し、この相関式を採用した。

(1) 以前に著者らが行った相関式作成の経験⁽³⁾から、他の物質については低温側においても van der Waals 型の相関式が精度のよい実測値をよく再現できることが確かめられていること。

(2) 以前に著者らが行った相関式作成の経験⁽³⁾から、他の物質については特に低温域において、van der Waals 型の相関式でよく表せる他の研究者による実測

値群に比べて、値がやや小さくなる実測値も報告されていること。(一般に毛管上昇法による実測値であれば、誤差の原因として十分な上昇高さが得られない場合が多いので、どちらかという値が大きい方が信頼性が高いと考えられる。)

以上のことから、本相関式の不確かさは $\pm 0.2 \text{ mN/m}$ と考えている。また、多くの物質に対して言われているように、 n の値はやはり 1.2 より少し大きな値であった。

4. 結 言

本研究では、n-ヘキサンおよびn-オクタンについて、273 K から 463 K の温度範囲において表面張力実測値を得た。またこれらの実測値をよく表す van der Waals 型の相関式を作成した。

終わりに、本研究は、昭和62年度文部省科学研究費奨励研究 (No. 62750172) により行われたこと、および、白金抵抗測温体の検定は、工業技術院計量研究所にして頂いたことを記して、関係各位に感謝の意を表します。

文 献

- (1) Watanabe, K. and Okada, M., Int. J. Thermophys., 2-2(1981), 163.
- (2) Okada, M., Arima, T., Hattori, M. and Watanabe, K., J. Chem. Eng. Data, 33-4(1988), 399.
- (3) 岡田昌章, 渡部康一, 日本機械学会論文集 (B 編) 52-473(1986), 135.
See also: M. Okada and K. Watanabe, Heat Transfer Japanese Research, 17-1(1988), 35.
- (4) Rayleigh, O. M., Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 92(1915), 184.
- (5) Vargaftik, N. B., Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases, Hemisphere Publishing Corporation, (1975).
- (6) Ambrose, D., NPL Report, Chem. 107(1980).
- (7) Jasper, J. J., Kerr, E. R. and Gregorich, F., J. Am. Chem. Soc., 75(1953), 5252.
- (8) Grigor'ev, B. A., Nemzer, B. V. and Tatevosov, G. D., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft Gas, 28-8(1985), 53.

表2 作成した表面張力相関式, 式(2)の定数

Substance	σ_0 mN/m	n	T_c K
n-hexane(C ₆ H ₁₄)	53.38	1.229	507.45 ⁽⁶⁾
n-octane(C ₈ H ₁₈)	52.10	1.216	568.83 ⁽⁶⁾

図3 n-ヘキサンに関する比較

図4 n-オクタンに関する比較

表3 図3, 4に用いた記号

◇ : Vargaftik ⁽⁵⁾	
◇ : Jasper et al. ⁽⁷⁾	
□ : Grigor'ev et al. ⁽⁸⁾	
Present Work	
▲ : run 1 capillary I	◀ : run 3 capillary I
▲ : run 1 capillary II	◀ : run 3 capillary II
▼ : run 2 capillary I	▶ : run 4 capillary I
▼ : run 2 capillary II	▶ : run 4 capillary II