

日本化学会編

# 実験化学講座

5

熱的測定および平衡

日本化学会編

# 実験化学講座

5

熱的測定および平衡

丸善株式会社

実験化学講座 5  
熱の測定および平衡

¥ 1000

昭和 33 年 1 月 20 日 発行

© 1958



編 者 日 本 化 学 会

発 行 者 丸 善 株 式 会 社

代表者 司 忠  
東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印 刷 者 笠 井 朝 義

東京都港区芝南佐久間町 1 丁目 53 番地

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印刷 笠井出版印刷社・製本 株式会社松番社

## 序

昔から戦争のたびごとに文化は躍進するといわれておる。しかも、その躍進の度合はひと戦争ごとに激しさを加えてきており、今度の戦争では言葉にも想像にも絶しておる。しかるに科学のこの激しい飛躍の十数年を、私どもは三猿主義の遵奉に等しい生き方をしてきたのであって、平和の丘ですらその追隨がやっとであったわが国の科学は、今では一躍奈落の底におち込んだと同じような破目になり、研究の片手間にこの間の進歩の跡を調べて整理するなどということは、ほとんど不可能にちかい有様である。ましてや、それをいちいちためして、その特徴を自分の研究の中にとり入れ、世界の科学と肩をならべてというようなことは、どんなに努力をしてみてもとうてい個人の力ではなしとけられる業ではない。日本化学会はこの事実に向直して、私どもが遭遇するこの困惑と焦慮とを少しでも軽減し、日本の化学の急速の再建にいくらかでも役立つようにと、その会員の総力を結果して、それぞれの専門の分野を担当した新実験法の編集に着手したのである。

幸いに敗戦を契機として、わが国の化学界にも従来の独善主義が弱まり協力への精神が勃興してきたので、各人が真しに全力を傾倒してこの極めて困難な事業に当っておるので、予定通りに順調に進捗しておるばかりか、今ではこれによって私どもが過去十年余り味わってきた混迷から脱却することができるとさえ深く信ずるに至っておる。

しかし、何をいっても一定の予定のもとに進めて行くために起るいろいろの障害と、前にも述べたような化学の急激な進展のために、若干の誤りや記載洩れなども避けがたいことと思う。諸賢の協力によって一層改善され後進のひとびとの役に立てば、これはひとり編集委員だけではなく日本の化学全般の幸せでもある。お力添えを心からお願いする次第である。

昭和 31 年 4 月

編集委員長

小 竹 無 二 雄

## 実験化学講座編集委員会

|     |        |                          |
|-----|--------|--------------------------|
| 委員長 | 小竹無二雄  | 大阪大学名誉教授，大阪市立大学名誉教授，理学博士 |
| 委員  | 赤堀四郎   | 大阪大学教授，理学博士              |
|     | 赤松秀雄   | 東京大学教授，理学博士              |
|     | 岩崎岩次   | 東京工業大学教授，理学博士            |
|     | 岡宗次郎   | 東京大学教授，工学博士              |
|     | 奥野久輝*  | 立教大学教授，理学博士              |
|     | 久保田尙志* | 大阪市立大学教授，理学博士            |
|     | 小泉正夫   | 東北大学教授，理学博士              |
|     | 小寺明    | 東京教育大学教授，理学博士            |
|     | 後藤良造   | 京都大学教授，理学博士              |
|     | 斎藤信房   | 東京大学教授，理学博士              |
|     | 島内武彦   | 東京大学助教授，理学博士             |
|     | 島村修    | 東京大学教授，理学博士              |
|     | 立花太郎*  | お茶の水女子大学教授，理学博士          |
|     | 中井敏夫   | 日本原子力研究所 主任研究員，理学博士      |
|     | 舟橋三郎   | 東京大学教授，農学博士              |
|     | 山崎一雄   | 名古屋大学教授，理学博士             |

(五十音順，\* 印は常務委員)

## 序

熱的測定にしる、平衡決定の技術にしる、いずれも化学全般にとって極めて重要であり、その包括する範囲は広くかつ多岐にわたっている。最初本講座の企画にあたって、この方面をどのような形でまとめるべきかが、一つの大きな課題であったことはけだし当然であろう。

編集会議でいろいろ意見が闘わされた結果、結局、平衡の問題としては、化学者にとってファミリアな相平衡の問題、狭義の化学平衡研究の手段としての電気化学的方法、それに近時分光光度計の普及と共にとみに活用が盛んになってきた分光学的方法を取上げ、これらの記述を適当に熱的諸量の測定に折込んで一書にまとめることに決定した。

もともと、化学では物質の熱的性質は化学反応の立場から取上げられた。化学反応に伴う熱の出入を取扱う熱化学から出発して、熱力学の媒介によりエントロピーや自由エネルギーの導入となり化学平衡の問題と強い関連を持つようになった。この意味で“熱的測定”と“平衡”をまとめて取上げることが一応許されるであろう。もっとも近時は統計力学の発展と共に諸種の熱力学的諸量と分子構造との結びつきも大いに注目され、本書でもこの方面について十分な考慮が払われている。

ともかく、編集会議でまとまった上記計画を具体化するため、私とその担当を仰せつかったわけだが、實際上の細かいプランについては、熱化学方面のヴェテランである関集三氏に御相談申し上げ、本書の構成はほとんど全く氏の御援助によったといっても過言ではない。

本書の完成にあたって、“この方面の専門研究家にとって最も貴重な文献であると同時に、一般化学者の実際活動に対しても有益な助言者”としての内容を喜ぶと同時に、本書が秩序ある統一の下にまとめられているのを見て、深く氏の御尽力に感謝の念を禁じない。なお、多忙の中を熱心に御執筆戴いた方々、また校正その他に御協力戴いた丸善編集部の方々にも感謝の意を表する次第である。

昭和 33 年 1 月

小 泉 正 夫

## 5. 熱的測定および平衡

### 執筆担当者

|           |                      |
|-----------|----------------------|
| 天 谷 和 夫   | 神戸大学理学部化学教室          |
| 大 坪 秋 雄   | 東北大学金属材料研究所          |
| 神 田 英 蔵   | 東北大学金属材料研究所 教授, 理学博士 |
| 菅 宏       | 大阪大学理学部化学教室          |
| 鈴 木 啓 介   | 神戸大学理学部化学教室          |
| 関 集 三     | 大阪大学理学部 助教授, 理学博士    |
| 高 木 定 夫   | 大阪市立大学理学部            |
| 田 仲 二 朗   | 東京大学理工学研究所           |
| 田 中 敏 夫   | 大阪大学工学部応用化学教室        |
| 千 原 秀 昭   | 大阪大学理学部化学教室          |
| 長 倉 三 郎   | 東京大学理工学研究所 助教授, 理学博士 |
| 丹 羽 貴 知 蔵 | 北海道大学理学部 教授, 理学博士    |
| 長谷田泰一郎    | 東北大学金属材料研究所 助教授      |
| 藤 代 亮 一   | 大阪市立大学理工学部 教授, 理学博士  |
| 油 井 敬 夫   | 東北大学工学部 助教授, 理学博士    |

(五十音順)

装 幀 原 弘

# 目 次

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| 1. 序 論 (種々の熱力学的量の相関) .....                       | 1   |
| 1・1 一成分系 .....                                   | 2   |
| 1・2 二成分系 .....                                   | 29  |
| 1・3 反応系 .....                                    | 49  |
| 2. 温度の測定, 制御および記録 .....                          | 67  |
| 2・1 温度と定点 .....                                  | 67  |
| 2・2 気体, 液体, 蒸気圧温度計 .....                         | 78  |
| 2・3 電気的温度測定法 .....                               | 93  |
| 2・4 サーモスタットの製作および温度制御装置 .....                    | 142 |
| 3. 熱量の測定 .....                                   | 165 |
| 3・1 熱量測定の一般的注意 .....                             | 165 |
| 3・2 示差熱解析 (Differential Thermal Analysis) .....  | 172 |
| 3・3 気体の熱容量の測定 (付 液体の蒸発熱の測定) .....                | 186 |
| 3・4 固体, 液体の熱容量, エンタルピー (熱函数) および<br>エントロピー ..... | 202 |
| 3・5 溶解熱, 湿潤熱, 混合熱, 希釈熱, 吸着熱および反応熱<br>の測定 .....   | 225 |
| 3・6 燃 焼 熱 .....                                  | 275 |



|                        |     |
|------------------------|-----|
| 4. 相平衡の測定              | 307 |
| 4・1 融点, 融点降下, 純度決定     | 307 |
| 4・2 沸点, 凝縮点および沸点上昇の測定  | 328 |
| 4・3 蒸気圧の測定             | 343 |
| 4・4 二成分系の蒸気圧と組成の決定     | 376 |
| 4・5 溶解度                | 395 |
| 5. 化学平衡                | 409 |
| 5・1 起電力の測定による熱力学的諸量の決定 | 409 |
| 5・2 pH                 | 421 |
| 5・3 イオン水和              | 433 |
| 5・4 活動度                | 448 |
| 5・5 電気伝導率              | 458 |
| 5・6 分光学的方法による平衡定数の決定   | 469 |
| 6. 熱的諸量と関係のある物性定数      | 489 |
| 6・1 圧縮率                | 489 |
| 6・2 熱膨張                | 494 |
| 6・3 気体密度の測定            | 501 |
| 7. 極低温および極低温における熱的研究法  | 511 |
| 7・1 極低温効果              | 511 |
| 7・2 極低温の利用             | 518 |
| 7・3 極低温用温度計            | 522 |
| 7・4 比熱の測定法             | 525 |

|     |                |     |
|-----|----------------|-----|
| 7・5 | 比熱測定の結果        | 532 |
| 7・6 | 断熱消磁の原理        | 539 |
| 7・7 | 断熱消磁実験法        | 543 |
| 7・8 | 断熱消磁温度における実験例  | 556 |
| 7・9 | 極低温と熱力第三法則について | 560 |

# 序 論

## ——種々の熱力学的量の相關——

関 集 三  
藤 代 亮 一

この序論では、温度、熱量、蒸気圧、その他の物性定数などの測定によって得られる熱力学的諸量の間の関係、ほかの物性定数との関係などについて主として述べてある。もとより、熱力学、統計力学の教科書、解説として書かれたものではなく、以下に記述される種々の実験によって得られる知識の意味、それらの間の関係をあらかじめ読者にあたえて少しでもこの方面に関心をよせられる方々の便益に供したいためである。摂取う材料もしたがって化学的に興味あるものを中心とし、物理学者に重要と思われるものでも簡単にしかふれてないものもある。また、内容も以下の実験を中心としたものであるから熱量および平衡の全部門にわたったものではない。

電気化学的方法による自由エネルギーの決定、蒸気圧測定とそれによってえられる知識、極低温における諸種の問題は執筆者の関係およびその方面の特別な性格のため、この序論ではほとんどふれていない。したがって、読者はそれぞれの項での説明を直接よまれない。

本書にのべてある事項全般に役立つ熱的諸量の数表、総合文献としてその代表的なもの

の二、三を以下に掲げ読者の便益に供したい。

- 1) Rossini, F. D., Pitzer, K. S., Taylor, W. J., Ebert, J. P., Kilpatrick, J. E., Beckett, C. W., Williams, M. G., Werner, H. G., "Selected Values of Properties of Hydrocarbons", *Natl. Bur. Standards Circ.*, **461**, U. S. Government Print. Office (1947).
- 2) Rossini, F. D., Wagman, D. D., Evans, W. H., Levine, S., Jaffe, I., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", *Natl. Bur. Standards, Circ.*, **500**, U.S. Government Print. Office (1950).
- 3) Bichowsky, F. R., Rossini, F. D., "Thermochemistry of Chemical Substances", Reinhold Pub. Co., New York (1936).
- 4) Parks, G. S., Huffman, H. M., "Free Energies of Some Organic Compounds", Reinhold Pub. Co., New York (1932).
- 5) Kelley, K. K., *Contributions to the data on theoretical metallurgy*, I~IV, 350, 371, 383, 384, 393, 394, 406, 407, 434, 476, U.S., Bur. Mines Bulls. (1932~1949).

進歩総説としては

*Annual Review of Physical Chemistry*, Stanford, California, U.S.A. (1950→) 中

の Thermochemistry and Thermodynamics, Properties of Substance, Cryogenics, Heterogeneous Equilibrium and Phase Diagrams, Solution of Nonelectrolytes, Solid State, Statistical Mechanics などの諸項目が特に最近のこの方面の発展をよくまとめている。

## 1・1 一成分系\*

### 1・1・1 気体の熱的性質

a. 理想気体の熱力学的函数と分子構造 統計力学的方法によれば、衆知のように理想気体としての気体の熱力学的函数はその分子のあらゆる種類のエネルギー準位が完全にわかり、その分子構造が知られていれば計算によって求めることができる。この方法はまた逆に、熱力学的函数、特に、エントロピー、熱容量の実測値からその分子の構造を決定したり、不明の分子のエネルギー準位を明らかにしたり、あるいは分子種（異性体の割合）を定めたりするのに利用される。

さて、後述の熱力学の第三法則によると、理想的な平衡状態にある結晶のエントロピー

\* 執筆担当 関 敏三

は  $0^\circ\text{K}$  で 0 であるから、1 気圧下の気体の絶対エントロピー  $S$  は次の式であたえられる:

$$S = \int_0^{T_1} C_p d \ln T + \sum \frac{\Delta H_{tr}}{T_r} + \int_{T_{tr}}^{T_m} C_p d \ln T + \frac{\Delta H_m}{T} + \int_{T_m}^{T_b} C_p d \ln T + \frac{\Delta H_v}{T}$$

ここで  $C_p$  は定圧熱容量、 $T_{tr}$ 、 $T_m$ 、 $T_b$  は結晶の転移点、融点および液体の沸点、 $\Delta H_{tr}$ 、 $\Delta H_m$  および  $\Delta H_v$  は転移熱 ( $\sum$  記号は転移現象が二つ以上ある場合の加算を意味する)、融解熱および蒸発熱をしめす。すなわち、熱容量を  $0^\circ\text{K}$  より連続的に測定することによりエントロピー  $S$  が求められるわけであって、その測定法は 3・4 に詳述されている。しかしこの 1 気圧下 ( $25^\circ\text{C}$ ) の気体は理想気体でない。この  $S$  と理想気体のエントロピー  $S^0$  との差は熱力学より

$$S^0 - S = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP$$

であたえられ、実在気体がよく用いられる Berthelot の状態式

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{9}{128} \cdot \frac{RT_c}{P_c} \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right)$$

にしたがうとすると、

$$S^0 - S = -\frac{27}{32} \cdot \frac{R}{P_c} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 P$$

であたえられる。ここに、 $P_c$ 、 $T_c$  は臨界圧および臨界温度である。このようにして実測の蒸気圧と熱容量から理想気体としての規準状態 ( $25^\circ\text{C}$ 、1 気圧) のエントロピーが求められる。また、自由エネルギー、その他熱力学的函数も求められる。

一方、統計力学的方法にもとづいて、理想気体の種々の熱力学的函数は、表 1・1 に示す式によって計算して求めることができる (電子状態の変化に対する熱力学的函数の計算は省略した<sup>1)</sup>)。

表にかかげたもの以外に注意すべき重要なものの一つに束縛内部回転の問題がある。実際の分子において内部回転が励起されている場合、自由回転の方がむしろ場合として少ない。その場合、回転軸の周りを一回転する原子群に対し、 $n$  個の同等な安定位置、すなわち、 $n$  個の対称数があるとし、その束縛ポテンシャルが  $V = 1/2 V_0(1 - \cos n\phi)$  であたえられるとすると ( $V_0$  はポテンシャルの山と谷の高さの差、 $\phi$  は回転角)、上述の自由回転の場合に比べてどれほど熱力学的函数が変化するかが問題となる。Pitzer と Gwinn

1) たとえば Rossini, "Chemical Thermodynamics", p. 186, John Wiley & Sons, N.Y. (1960) 参照。

表 1・1 理想気体の熱力学的函数

| 移 行 運 動                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 振 動 (調 和)                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_v^0 = \frac{3R}{2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | $C_v^0 = \sum_j \frac{R x_j^2 e^{x_j}}{(e^{x_j} - 1)^2}$                            |
| $C_p^0 = \frac{5R}{2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | $\frac{(F^0 - H_0^0)}{T} = R \sum_j [\ln(1 - e^{-x_j})]$                            |
| $H^0 - E_0^0 = \frac{5RT}{2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | $S^0 = R \sum_j \left[ \frac{x_j}{(e^{x_j} - 1)} - \ln(1 - e^{-x_j}) \right]$       |
| $-\frac{(F^0 - E_0^0)}{T}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |
| $= R \left[ \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} M - \ln P - 3.664 \right]$                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                     |
| $S^0 = R \left[ \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M - \ln P - 1.164 \right]$                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                     |
| 外部回転運動                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                     |
| 自由度 = 2 (直線型分子)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 自由度 = 3                                                                             |
| $C_v$ (または $C_p$ ) = $R$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $= \frac{3R}{2}$                                                                    |
| $E$ (または $H$ ) = $RT$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $= \frac{3RT}{2}$                                                                   |
| $-\frac{F}{T} = R [\ln IT - \ln \sigma + 88.408],$                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $= R \left[ \frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln ABC - \ln \sigma + 133.186 \right]$ |
| $S = R [\ln IT - \ln \sigma + 89.408],$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $= R \left[ \frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln ABC - \ln \sigma + 134.686 \right]$ |
| 内部自由回転運動 (自由度 = 1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                     |
| $C_f = C_v$ (または $C_p$ ) = $\frac{R}{2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                     |
| $E_f$ (または $H_f$ ) = $\frac{RT}{2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| $-\frac{F_f}{T} = R \left[ \frac{1}{2} \ln T - \ln \sigma' + \frac{1}{2} \ln I_{red} \times 10^{40} - 1.275 \right]$                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                     |
| $S_f = R \left[ \frac{1}{2} \ln T - \ln \sigma' + \frac{1}{2} \ln I_{red} \times 10^{40} - 0.775 \right]$                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                     |
| $C_v^0, C_p^0, H^0, F^0$ : 圧力 $P$ における理想気体の定容熱容量, 定圧熱容量, エンタルピー, 自由エネルギー, $M$ : 分子量, $P$ : 圧力, $x_j = h\nu_j/kT$ , $\nu_j$ : $j$ 番目の基準振動, $I$ : 慣性モーメント, $\sigma$ : 対称数, すなわち, 回転のみによって原子核が交換されうる同等の位置の数, $A, B, C$ : 主慣性モーメント, $1/I_{red} = 1/I_1 + 1/I_2$ ただし $I_1$ は回転軸に対して回転する方の原子群の慣性モーメントで $I_2$ は同じ回転軸に対して動かぬのこの原子群の慣性モーメント, $\sigma'$ : 内部回転に対する対称数. |                                                                                     |

は、 $V/RT$  と自由回転のときの分配函数

$$Q_f = \frac{(8\pi^3 I_r kT)^{1/2}}{nh} = \frac{2.815(10^{33} I_r T)^{1/2}}{n}$$

の逆数  $1/Q_f$  の両者を知れば、これより束縛回転による補正項を見出す表を作製した<sup>1)</sup>。

それを求めれば実際の熱力学的函数は、

$$\frac{-F}{T} = R \ln Q_f - \frac{(F - F_f)}{T}$$

$$S = R \left( \frac{1}{2} + \ln Q_f \right) - (S_f - S)$$

によつて与えられる。実際はむしろ熱的測定値と計算値が一致するようにすることによつて、この束縛回転のポテンシャルが求められた場合が多い。

さて、上記の計算法を用いた結果の具体例の一、二を示そう。

#### i) ベンゼン

理想気体としてのエントロピー値は比熱、融解熱、蒸発熱の測定より求められた。表 1・2 に示したのがその結果である (第三法則エントロピー)。理想気体への補正は上述の Berthelot の式を用いた。一方、赤外、ラマンスペクトルから  $36(\text{原子数} \times 3) - (3+3)(\text{回転および並進}) = 30$  の標準振動が求められ、対称数 = 12 (平面形)、慣性モーメント  $A = B = 148.6 \times 10^{-40}$ ,  $C = 297.2 \times 10^{-40}$  を用いて全エントロピーを計算すると表 1・2

表 1・2 ベンゼンのエントロピー

| 熱的データより (25°C, 1 気圧)    |                    |                  | 分光学的データより     |                  |
|-------------------------|--------------------|------------------|---------------|------------------|
| $T[^\circ\text{K}]$     |                    | $S[\text{e.u.}]$ |               | $S[\text{e.u.}]$ |
| 0~3.63                  | 補外                 | 0.005            | 並 進           | 38.98            |
| 固 体 3.63~278.6 (mp)     | $\int C_p d \ln T$ | 30.91            |               |                  |
| 融解熱 (278.6)             | $\Delta H/T$       | 8.43             | 回転 (外部, 自由内部) | 20.75            |
| 液 体 278.6~298.16        | $\int C_p d \ln T$ | 2.15             | 振 動           | 4.70             |
| 蒸 発 298.10°K, 0.1235 気圧 | $\Delta H/T$       | 27.05            |               | 64.43            |
| 理想気体への補正                |                    | 0.00             |               |                  |
| 1 気圧への圧縮                |                    | -4.15            | $-(R \ln 12)$ | 4.94)            |
| 298.16°K, 1 気圧下の理想気体    |                    | 64.39 ± 0.3      |               |                  |

1) Pitzer, K. S., Gwinn, W. D., *J. Chem. Phys.*, **10**, 428 (1942); Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.*, **14**, 239 (1946); Kilpatrick, J. E., Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1064 (1949); Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.*, **5**, 469 (1937).

\* e.u.: cal/mol·deg

の右に示したようになり、対称数にもとづくエントロピー  $R \ln 12 = 4.94$  e.u. の寄与を考えると一致はきわめてよい。

## ii) エタン

Kistiakowsky 一派は  $93^\circ\text{K}$  から  $334^\circ\text{K}$  にいたる気体の比熱を精密に測定した結果<sup>1)</sup>  $49.54 \pm 0.15$  e.u. のエントロピー値 ( $184.1^\circ\text{K}$ ) を得た。一方、分光学的データより自由回転として求めたものは  $51.15$  e.u. となり、熱的データと一致させるためには束縛回転として  $V_0 = 2750$  cal/mol の値が見出された\*。なお、この値はエチレンの水素添加によりエタンを生成するときの平衡定数の実測値と計算値の比較からも正しい値であることがたしかめられている。

表 1・3 エタンの分光学的エントロピー ( $184.1^\circ\text{K}$ )

|                             |                      | e.u.             |
|-----------------------------|----------------------|------------------|
| 並進, 外部回転                    | 振 動                  | 48.69            |
| 自由内部回転                      |                      | 2.46             |
| 総 和 ( $V_0 = 0$ )           |                      | 51.15            |
| 束 縛 回 転                     | $V_0 = 2750$ cal/mol | 0.87             |
| 総 和 ( $V_0 = 2750$ cal/mol) |                      | 49.56            |
| 熱的エントロピー                    |                      | $49.54 \pm 0.15$ |

以上のような熱的データより求めたものと分光学的方法により求めた値の比較は熱力学の第三法則の検証として多数の物質について行われ、上記の内部回転の束縛ポテンシャル、回転異性体の混合比、規準振動の決定、分子の対称の確認などに応用された。また、一方、分光学的データと熱的データの不一致の他の原因としては熱力学の第三法則からの背達の零点エントロピーが問題となる多くの場合が見出され、これは後にのべる結晶の不完全性、準安定性、分子の無秩序配列などの研究に発展した。

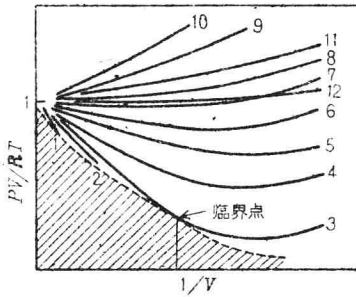
## 1・1・2 理想気体からのずれ——現実気体

理想気体の状態方程式  $PV = RT$  は、通常気体が充分低圧のときにのみ成立つもので、一般には温度および圧力によってこれからのずれがしられており、その有様は図 1・1 に示すようになる。この原因は、現実気体の分子相互の間には、相互作用があることおよび分子が有限の大きさをもつことによることはよくしられ、現実気体の状態方程式をしら

1) Kistiakowsky, C.B., Lacher, J.R., Stitt, F., *J. Chem. Phys.*, 7, 289 (1939).

\* はかのエタン誘導体の場合には分光学的方法や双極子モーメントの測定によりこの束縛ポテンシャルが求められるがエタンの場合は熱力学的方法が唯一のものである。島内武彦, 分子内部回転, (岩波, 現代の化学) 参照。





1~12 は温度上昇方向の等温曲線の変化をしめしてある。8 番目のものがちょうどボイル温度における等温曲線であり、この温度では第二ビリアル係数が 0 となる。第 3 番目の曲線はちょうど斜線をほどこした気液両相共存の領域に接触していて臨界温度のものに対応している。

図 1・1 気体の状態方程式

べることは、逆に分子間相互作用の研究の有力な手段となっている。その目的のため多くの実験式が提出され<sup>1)</sup> 実際的には種々の用途があるが、理論的には次にしめす、 $1/V$  または  $p$  のべきに展開した多項式がもっともよく用いられる。

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

または、

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$$

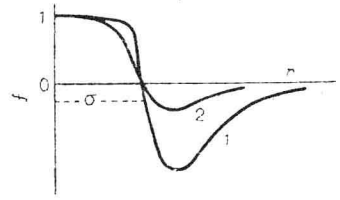
これらの式で、 $B, C, D, \dots$  (または  $B', C', D', \dots$ ) は第 2, 第 3, 第 4, ……ビリアル係数とよばれる量であって、温度のみの函数である\*。

分子間の相互作用をしめすポテンシャルエネルギーについて、いま、分子 1 と 2 の間に作用するエネルギーを  $E(r_{12})$  とすると ( $r_{12}$  は分子 1 と 2 の距離)、

$$f_{12} = 1 - \exp \left[ \frac{-E(r_{12})}{kT} \right]$$

で定義される函数  $f$  (図 1・2 に示した) を用いて、統計力学的計算により、上述のビリアル係数の値が求められる。その結果によると、

$$B = 2\pi N \int f_{12} r_{12}^2 dr_{12}$$



1: 低温

2: 高温の場合の

変化をしめす

$\sigma$ : いわゆる衝突半径

図 1・2

分子間相互作用をきめる  $f$  曲線

1) たとえば Partington, "Advanced Treatise on Physical Chemistry", Vol. 1, Longmans (1950) Beattie, Steckmayer, *Proc. Progr. Physics*, 7, 195 (1940) などを参照。

\* 臨界点に近づくとも温度のみならず密度の函数となる。