

千原秀昭編

基礎物理化学実験

第 2 版

東京化学同人

千原秀昭編

基礎物理化学実験

第 2 版

東京化学同人

ち はら ひで あき
千 原 秀 昭

1927 年 東京に生まれる

1948 年 大阪大学理学部 卒

現 大阪大学理学部 教授

専攻 物理化学

理学博士

第1版 第1刷 1970年4月1日 発行

第7刷 1977年5月10日 発行

第2版 第1刷 1979年3月1日 発行

基礎物理化学実験(第2版)

© 1979

編 者 千 原 秀 昭

発 行 者 植 木 厚

発 行 株式会社 東京化学同人

東京都文京区千石3丁目36番7号

電話 946-5311(代)・振替東京 3-84301

印 刷 中央印刷株式会社

製 本 株式会社松岳社

第 2 版 へ の 序

本書は“物理化学実験法”の抜粋姉妹編であって、大学の化学系学生のための物理化学実験用テキストである。もともと大阪大学理学部化学科において昭和 25 年ごろに謄写印刷で学生実験用のテキストを作成し、それを毎年実施しながら改訂してきたものが基本となっている。初期のテキストによって実習を受けた人たちが現在では第一線の研究者として活躍し、後輩の実験の指導に当たっている。本書はいわば 30 年間にわたる阪大理学部での経験の集約である。毎年、限られた部数のテキストの印刷を繰返す手間を省き、かつ、一層親切な指導用テキストとする目的をもって、単行本の形式を採ることとしたものである。そうすることによって、毎年作る手書きのテキストではつい説明不足になる点をていねいに補い、学生諸君が卒業後も参考書として利用できるようになると考えたからである。そのような実験書の出版を東京化学同人が企画しておられたことも契機となっている。

一つの大学の一学部で行っている実験のテキストを単行本にすることが社会的に意義のあることかどうかには疑問があったのであるが、京都大学の大杉教授がまとめられた、主要国立大

学における学生実験の実態に関する報告書を見ると、どここの大学の物理化学実験でも80%くらいは共通点があることが明らかになっている。そして大学による特色が残りの20%くらいに現れている。

そこで私たちは、阪大理学部化学科と高分子学科の3年次学生に対して実施してきたテキストを骨子とし、物理化学各分野のバランスを考慮しつつ他の大学で行われている実験課題数種を加えて物理化学として基礎的に重要なもの、実験操作として基本的なものを選定した。したがって、本書に記載されている実験には机上の実験はなく、すべて“実験ずみ”のものである。また多くの大学において、そのまま採用できる形になっている。

物理化学の学生用実験書はすでに数種のもものが刊行されている。それらは、いずれも特色があり、こまかい配慮のもとに作られている。しかし、学生実験の目的あるいは理念についてはそれぞれ多少異なっているように見うけられる。編者の私見であるが、学生実験の目的はつぎの三つに要約されると思う。

- a) 基本的実験操作を体得する。
- b) 実験を通じて“物理化学”を学ぶ。
- c) “研究”に対する正しい姿勢を身につける。

実際問題として、この三項目を具現した実験指導を行うことはきわめて困難である。その理由の第一は学生数の増大と実験に当てうるカリキュラム時間わくの制約であり、もう一つは指導員の不足と予算わくの制約である。実験用テキストは、この現実をいくらかでも理想に近づけるためのものでなければならない。本書の執筆、編集に当たってはこの点を念頭におき、つぎ

のような方針を採用した。

a) 各実験課題は1週間(午後だけの4日間)かかるように、またそれだけの時間で終了するように難易を配慮した。これは、私たちの経験では、限られた指導員と設備でなるべく多数の学生がスムーズに多数の課題にとりくめるために必要である。

b) 各題目には、はじめに“物理化学”についての解説を実験書としてはやや詳しくすぎるくらいに記載した。これは一見不要なようであるが、実は非常に重要であると考え、実験は単に手足を動かすだけのものにならないようにしなければならない。たとえば凝固点降下の実験で希薄溶液を使わねばならないのは、理論式にその仮定が含まれているからであることを理解しなければ実験が無意味になってしまう。もう一つの理由は、課題によっては、教室での講義よりも実験が先行するものがあり、このような場合には解説なしに実験を行うことは教育的でないからである。

c) 各課題ごとに“応用実験”の項を設け、バリエーションをもたせた。これは実質的に課題数を増加させたことにもなり、実情に応じて課題を選択するための柔軟性を与える目的である。

d) 巻末に豊富な付録を用意した。これは種々の測定機器や小道具類の構造、機能、取扱い上の注意などを含んでいる。経験によると、研究者にとってはあまりに familiar であるためややもすると説明を省略するが、学生諸君にとっては生まれてはじめて見る道具なので取扱いを誤って破損するケースが意外に多い。一般の実験書には記されていないような、当然のことまでも解説を加えた。

本書初版の刊行以来8年を経過したが、この間学問の進歩や産業の発展によって、学部レベルの教育にもいろいろの変化があった。それに伴って阪大理学部でも、毎年のように実験内容の改訂を行ってきたが、今回テキストに多少の改訂を断行して現状に合うようにした。教室で使うテキストと異なり、実験指導書の場合には設備や器具などの変更を伴う面があるので、今回の改訂に当たってはつぎの基本方針を採った。

- a) 初版の誤りを修正する。
- b) 真空管が入手できなくなった実情に鑑み、これらをトランジスター回路で置き換える。
- c) SI 単位と SI 表記法について巻末に付録を追加する。

以上の改訂の結果、“電子回路”の章を全面的に書きかえ、また他の章の電子管回路図をトランジスター化したのがおもな変更点である。したがって、現在初版をテキストとして使用中の学校でただちに必要となる変更は“電子回路”の章に関する部分のみであって、他は現用の電子管機器を更新するときに本書のトランジスター回路を参考にされればよい。初版の誤りでお残っている箇所を修正するとともに、説明不足の部分を補うなど小幅の改訂をした章を含めると、全体の約1/3の章に手加えられたことになる。

本書の各項目はそれぞれの実験指導担当者の執筆によるものである。全体としての責任は編者にあるので、項目別に執筆者の名を挙げないで、下に列記しておく。また、たまたま私が編集の任に当たったけれども、本書は長年にわたって阪大理学部で教育に当たってこられた諸先輩、同僚、後輩の皆様の努力の結晶であって、将来にわたって、また他の担当者の手によって改訂され改善されてゆくことを期待している。今までに使ってきたテキストの執筆者で、その

後阪大を去られたため、ここに名を連ねない陰の執筆者も多数おられる。これらの方々にもこの機会に厚く御礼申しあげたい。最後になったが、テキストを作るに際しては内外の多数の成書を参考にした。あまりに膨大になるのでそのリストは省略するが、これらの著者の方にも感謝の意を表したい。また東京工業大学で実施されている学生実験の資料を見せて頂いた同大学理学部田中郁三教授のご好意に厚く御礼申しあげる。

改訂第2版での修正に当たっては、読者の方々からの質問や指摘が大きな助けとなっている。ここに記してお礼を申しあげるとともに、今後ともお気付きの箇所を大小にかかわらずご教示下さるよう切望する次第である。

本書の製作上、いろいろ無理な注文をきき入れて下さった東京化学同人のみなさんにも厚くお礼を申しあげる。

執筆者

石田陽一， 今中利信， 植村振作， 岡村日出夫， 小川和英， 奥山政高， 河原一男，
桑田敬治， 小島陽之助， 小林雅通， 崎山 稔， 菅 宏， 鈴木啓介， 曾田 元，
徂徠道夫， 高橋泰洋， 千原秀昭， 茶谷陽三， 寺谷敏介， 中村亘男， 福島昭三，
松尾隆祐， 山下卓哉， 山本正夫（五十音順）

1979 年 1 月

執筆者を代表して

千 原 秀 昭

目 次

実験にあたって学生諸君のために	1	14. 拡散係数	87
1. 可視・紫外吸収スペクトル	6	15. 一次反応の速度定数	92
2. 液体の屈折率	14	16. 二次反応の速度定数	99
3. 誘電率と双極子モーメント	20	17. 反応熱	103
4. 液体の蒸気圧	30	18. 電離平衡と電導滴定	109
5. 分配係数	37	A. 電離平衡の測定	111
6. 蒸気密度	40	B. 電導滴定	117
7. 凝固点降下	44	19. 電池	120
8. 示差熱分析	48	A. 電位差滴定	124
9. 密度	54	B. 濃淡電池	133
A. 液体の密度	59	C. イオンの活量係数	139
B. 固体の密度	61	20. 表面張力	145
10. 固体の熱膨張	64	21. 吸着平衡, 溶液から固体への収着	153
11. 液体の相互溶解度	72	22. ガラス細工	156
12. 固体の溶解度	75	23. 電子回路	163
13. 粘度	80		

付 録

A1. 物質の精製	173	A10. ガラスの組成と性質	244
A2. 数値の処理	182	A11. 接着剤の種類と特徴	246
A3. 常用電池の取扱い法	192	A12. 数 表	249
A4. 電流計, 電圧計, テスター, 検流計, 電力計	195	A. 常用対数表	249
A5. 電位差計および標準電池	204	B. 指数関数表	252
A6. スライダック	210	C. エネルギー換算率	253
A7. 温度計と温度測定	212	D. 正弦関数表	254
A8. 恒温そう	228	A13. SI 単位系と SI 表記法	256
A9. 圧力と真空度の測定	235	索 引	259

実験にあたって学生諸君のために

— 実験記録とリポートの書き方 —

大学の学部で課せられるいわゆる学生実験は、諸君のプロとしての将来に向かっての具体的な第一歩である。実験を始めるに際してこの意義を十分に認識することが大切であって、その自覚があれば、どのような態度で実験と取組むべきかは自然に明らかになる。教室における講義では諸君は多くの場合に受身の立場にある。自主性を発揮し、みずからをためす機会が演習と実験である。この意味で、高校における生徒実験とは明らかに目的が異なるものである。

さて、上のような前提に立って、具体的に実験をどのように進めていくかを述べよう。もともと、実験は、われわれが何かについて知りたいときに自然から返事をもらうために行なうものであるから、はっきりした目的をもって始めるはずのものである。したがって、これから行なう実験はどのような計画で、どのような器具を使ってすれば欲する答が得られるかを慎重に考えなければならない。多数の学生諸君が能率よく各種の実験ができるように、器具があらかじめ用意されているが、それらが適切なものであるかどうかを自分の頭で確認しなければならない。これには、使用する試料の純度についての配慮や、望みの精度に適応した測定法であるかどうかの吟味なども含まれる。この準備が入念に終われば、すでに実験は80%完了したといってもよい。

いよいよ実験にとりかかれれば、今度は虚心坦懐、すなおな心で観察しなければならない。自然界について人類がもっている知識は微々たるものであって、尊大な先入観をもって自然が与える解答を眺めてはな

実験にあたって学生諸君のために

らない。古来、偉大な発見は細心でしかも素朴な観察から生まれたことを銘記すべきであって、実験結果に人為的な操作を加えるようなことはプロとして恥ずべきことである。“学生実験の程度で大発見など出てくるはずがない”という考えは根本的に誤っている。われわれはいつでも新しいことを発見できる環境にいるのに、それに気がつかずに過ぎる場合が多いのである。実験中は観察、測定の結果を細大もらさずに記録することが重要である。記録の書き方についてはあとで述べることにする。

実験が終了したら、記録の整理をする。結果の吟味を行なって、はじめの目的に沿った答が得られたかどうかをしらべる。もし期待した精度で測定値が得られなかった場合には、その原因を徹底的に追求しなければならない。もし系統的誤差があると考えられる場合には測定器自体の再吟味も必要であろう。このような検討から新しい現象が見いだされるケースが非常に多いのである。たとえば一連の測定において、ある一つの値だけがとび離れているときに、“多分目盛りの読間違いだろう”としてその値を捨てることは厳にいましめなければならない。少なくとも、そのような読間違いが、起こりうる種類のものであるかどうかをしらべなければならない。もちろん吟味の末にもついに原因不明で一つの測定点がとび離れることもある。その場合には、どれだけの吟味を行なったかを付記してその数値もレポートに記載すべきである。あとで詳しくしらべたら、とび離れた数値が実は誤りでなく、その付近で異常があることが確認されるという場合も多い。

実験技術の上手、下手は訓練によって克服することができる。しかし自然に対する研究者の態度は訓練以前の心がけの問題であって、以上述べた注意は専門家として立つ人にとってはすでに自明のことでなければならない。

最後に“自然は馬鹿正直である”ことを強調しておきたい。自然法則に違反するようなことをしようとしても絶対に勝ち目はなく、また、なまけ者に同情してくれることもない。そのかわり、理にかなった細心の実験をすれば自然は必ず応えてくれるものである。

実験記録の書き方 実験の記録の書き方は各自の個性が強く現われるもので、ノートの使い方も

千差万別であろう。それで、ここには最小限必要な注意事項だけを記すことにする。

1) 実験記録は永久的なものとする。実験観察の結果はすべてをレポートや論文に載せるとは限らないが、何年かののちにその記録が必要になることがある。研究実験の場合には、使った試料もできる限り保存することが望ましい。一応の目安として、**実験記録は10年後に他の人が読んでも理解できるようにしておく**習慣をつけないといけない。最近のことであるが、18年前に発表した論文に記載した実験の詳しい資料を送るようにイタリーの化学者から依頼されたことがある。

2) 永久的な記録とするために参考となることを列記すると、

a) 直接の測定結果は、鉛筆でなく、インクを使って記入する。その結果を使って計算をする場合には鉛筆を使ってもよい。訂正する必要がある場合には一本線を引いて消し、消す前に何が書いてあったかが読めるようにしておく。あとになって、数値に補正をする必要が生じて、前の数値を線で消しその横に新しく訂正值を記す場合、その訂正が何のためであるかがわかるようにする。訂正には赤インクなどを使うのも一つの方法である。

b) 測定結果を紙きれやろ紙のきれはしなどに書いてはいけない。あとでノートに写しておくつもりで、そうする人がときどきあるが、これは混乱と紛失などの事故のもとである。

c) 数字は、それが何を意味するかの説明がなければ役に立たないものである。単に数字だけの実験記録は1日だけの寿命しかないものと思わなければならない。

d) 室温、天候、湿度などもできれば記入しておく。天候は物理化学実験ではあまり問題になる場合がないが、合成実験を窓ぎわの陽のあたる場所ですて、それを記録しなかったために追試がうまくゆかず、光化学反応であることがなかなか判明しなかった例がある。

レポートの書き方 レポートは研究論文に相当するものである。研究の結果は自分だけの専有物とせず、公開周知すべきものである。もし論文あるいはレポートとして発表しなければ、誰かほかの科学者が同じ研究を繰返してその結果を発表するまでは、その知識は人類のものとはならず、最初の研究は行

実験にあたって学生諸君のために

なわれなかったのと同じことになる。論文やリポートを書いてはじめて研究が完成したことになる。リポートの書き方は論文の場合とほぼ同じであって、つぎの各部分から成る。

1. 序 論 ここには実験を行なった目的やその歴史的あるいは理論的背景を述べる。

2. 実験の部 これは三つに分かれ、試料、装置と操作、実験結果に分類して記述する。試料の部分では、試料の入手経路またはメーカー名、合成した場合は合成法、試料の精製法、精製しない場合は試薬の級（化学用、一級、特級、分析用の区別）、純度（分析値）または純度を示すと考えられる物性値（密度、屈折率、融点、スペクトルなど）などを記載し、他の人が実験を再現できる程度に説明する。装置と操作の部分では、装置の構造あるいは概略図（電子回路ではブロック図）、組立ての方法、各部の材料名と寸法、測定用器具のメーカー名とモデル名、測定精度、装置の使用（運転）順序などを記載する。実験結果の部分には、すべての測定値を記載し、それぞれの測定条件を明記する。これらは、見やすい表や図を使って説明する。

3. 結果の考察 実験結果を理論式にあてはめて、物理化学的量を導いたり、精度（誤差）の吟味をしたり、また導かれた物理化学的数量がどのような意味をもつかを、他の類似のデータを文献から探して比較検討したりする。この場合、最も重要なことは論旨を明確にし、誤解を招かない文章を使わなければならない。自分の実験結果や意見をほかの人に適切に理解してもらうことは案外むずかしいもので、つい舌たらずになりやすい。これは自分の論文を客観的に眺めることになるので反省の好個の機会でもある。文献から数値やその他の結果を引用したときは、その出所を明確にしなければならない。それが単行本のときは著者名、図書名、ページ数、発行所、発行年の順に記す。雑誌の場合は著者名、雑誌名、巻、号、ページ、発行年の順に記す。

例 D.E. Woessner, B.S. Snowden, Jr., *J. Phys. Chem.*, **72**, 1139 (1968).

4. 結 論 ここでは簡単に重要な結果を列挙する。箇条書きにしてもよい。

論文の場合には、これらのほかに、抄録や謝辞などが付けられる。学生実験のリポートの場合には課題

によっては、上のすべてを書く必要がないものもあり、適当に省略してもよい。要するに誰が読んでも理解しやすく書くことが重要である。実験設備などの都合で2人以上で1組になって共同で実験をするときにも、レポートは1人ずつ書くのがよい。同じ実験結果を与えられても、人によってまったく異なる結論が出ることもある。それほど極端でなくても、結果の考察は個性が端的に現われるものであるし、レポートを書くこと自身が貴重な経験である。

参考書について 実験を計画したり実施するための技術的なことがらについては、日本化学会編、“実験化学講座全26巻”，丸善（1956～59）およびその続編全14巻（1964～67）が現在入手できる最も適切な参考書である。個々の実験課題に適切な参考書は各課題ごとに与えてある。

可視・紫外吸収スペクトル

〔理 論〕 分子内の電子のエネルギーは量子化されており、量子化された電子のエネルギー状態を電子エネルギー単位という。分子内に存在する各電子をエネルギーが最低の単位から始めて、次第にエネルギーの高い単位に配置させたときの電子状態は分子全体としての電子エネルギーが最低であって、この状態を基底状態 (ground state) といい、これ以外の電子配置によって生ずる電子状態を励起状態 (excited state) という。基底状態から励起状態へ分子の状態を変化させるためには、電子をエネルギーの高い、空の単位へ移さなければならない。このような電子の移動を電子遷移 (electronic transition) という。はじめの単位とあとの単位のエネルギーをそれぞれ E' , E'' とすれば $E'' - E' = \Delta E > 0$ であり、電子遷移にともなって分子は振動数 $\nu = \Delta E/h$ の光を吸収する。電子遷移に基づく吸収スペクトルは通常、可視部または紫外部に現われるので、これらの領域で吸収スペクトルを測定すれば、分子の電子状態についての知見を得ることができる。

原子でも分子の場合と同様に電子遷移が起こるが、それによって生ずる吸収スペクトルは一般にごく狭い幅をもった、いわゆる線スペクトルである。ところが分子の場合には、図1・1に示すように、おのの電子エネルギー単位にはその分子に固有な振動エネルギー単位が付属し、さらに回転エネルギー単位も付属しているので、一つの電子遷移に伴って、異なる振動量子数、回転量子数をもつ単位間に多くの遷移が起こり、吸収は一般に広い幅をもった吸収帯 (absorption band) となる。吸収帯には微細構造とし

て振動構造や、気体の場合には回転構造さえあらわれることがある。

分子の二つの電子状態を表わす波動関数を Ψ_1, Ψ_2 とすれば、分子が光を吸収して Ψ_1 で表わされる状態から Ψ_2 で表わされる状態へ遷移する確率 P_{12} は量子力学的計算によって、

$$P_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \mu_{12}^2 \rho \quad (1 \cdot 1)$$

で与えられる。ここで ρ は放射密度 (radiation density) であって、単位の大きさをもつ空間内の電磁波のエネルギーの大きさを表わし、光の強さに比例する量である。また μ_{12} は遷移モーメント (transition moment) でつぎのように定義される。

$$\mu_{12} = \int \Psi_1^* \sum_i e r_i \Psi_2 d\tau \quad (1 \cdot 2)$$

ここで、 r_i は電子 i の位置ベクトルである。

遷移確率に関係した量として振動子強度 (oscillator strength) f がつぎのように定義される。

$$f = \frac{8\pi^2 m \sigma_{\max} c_0 \mu_{12}^2}{3 h e^2} \quad (1 \cdot 3)$$

ここで $\sigma_{\max}$ は吸収極大の波数、 c_0 は光速である。振動子強度は調和振動を行なう電子が単位時間に電磁波を吸収する確率を 1 とし、実際の分子、原子の中にある電子が電磁波を吸収して励起される確率を表わしたものである。

いま、強さ I_0 の単色光が濃度 c の溶液中を距離 d だけ進んで溶液から出たとき強度が I に減少していたとすると、溶液による特定波長の光の吸収 (および透過) の程度を表わすのに、つぎのような量が定義されている。

- 1) 透過率 (transmittancy) T : $T = I/I_0$
- 2) 吸収 (absorption) A : $A = 1 - T$
- 3) 吸光度 (extinction, optical density 略して OD, absorbance) E : $E = \log(I_0/I) = -\log T$
- 4) 比吸光係数 (specific extinction coefficient) ϵ_D : $\epsilon_D = \log(I_0/I)/c$

1. 可視・紫外吸収スペクトル

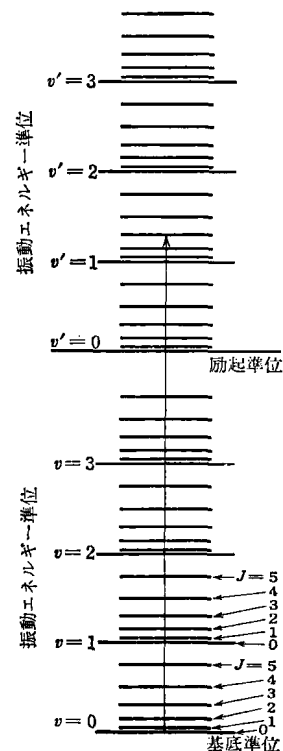


図 1・1 一般の 2 原子分子の 1 電子遷移、 J は回転量子数