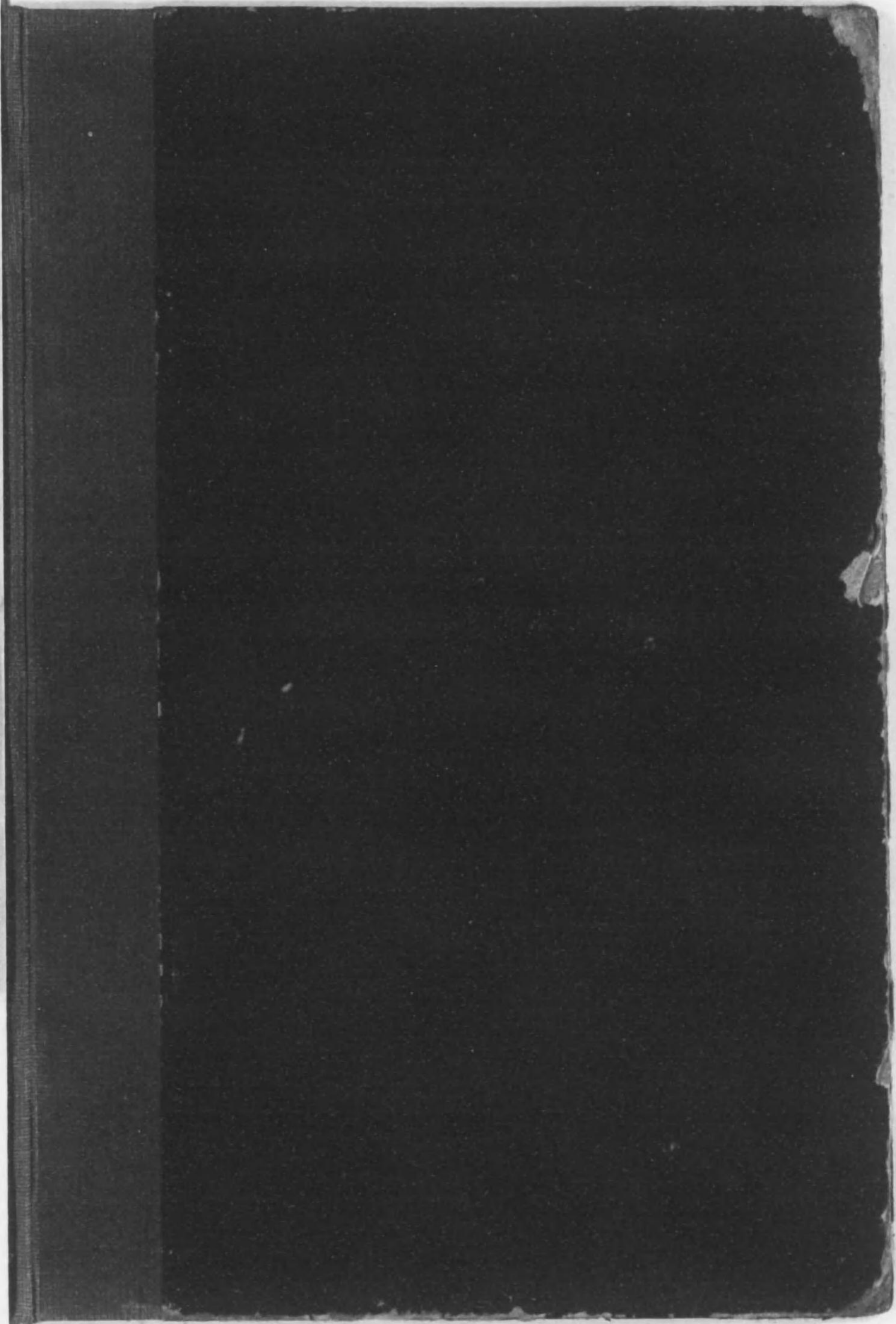


始



46
358

ELEMENTS OF PHYSICAL CHEMISTRY

理學博士 大 幸 勇 吉 著

物理化學綱要

〔改訂版〕



==== 東京・富山房發行・神田 ====

46
3584

改訂に就て

本書初版刊行以來既に六星霜を經過した。物理化學はその間に於て大いに發展したが、本書の程度に於てはそのため改訂を要することはあまり多くない。特に改訂を要する點は原子の構造に關する事項とそれに伴ふ事項ぐらゐのものである。この改訂版に於ては主としてこれ等の點に就て訂正増補を行ひ、なほこの機會に他の事項に就ても諸所に多少の改訂を加へた。

昭和十一年七月

著者識

- | | | | |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| (1) Dr. Traumann | (26) Dr. Goldschmidt | (51) Dr. Seitz | (76) Dr. Danneel |
| (2) Dr. Reitzenstein | (27) Siebert | (52) Prof. Hachiya | (77) Dr. Osaka |
| (3) Dr. Quinke | (28) Dr. v. Wirkner | (53) Dr. Cohen | (78) Dr. Bodenstein |
| (4) Dr. Glaser | (29) Vogelsang, Ing. | (51) Prof. Jäger | (79) Dr. Reisenegger |
| (5) Prof. Dr. Förster | (30) Mavrice | (55) Dr. Löb | (80) Dr. Blagden |
| (6) Dr. Voegelen | (31) Meniotte | (56) Dr. Dietzel | (81) Dr. Gros |
| (7) Prof. Dr. W. Nernst | (32) Prof. Dr. Coehn | (57) Heraeus | (82) Direct. Bender |
| (8) Prof. Dr. Le Blanc | (33) Prof. Dr. Küster | (58) Dr. Frank | (83) Dr. Luther |
| (9) Direct. Kaufmann | (34) Dr. Bodländer | (59) Dr. Buchner | (84) Dr. Schmidt |
| (10) Reg.-Rat Dr. F.ähner | (35) Prof. Dr. Wagner | (60) Hasslacher | (85) Dr. Vis |
| (11) Prof. Eilbs | (36) Dr. Paul | (61) Gräfenberg | (86) Dr. Weber |
| (12) Prof. Wien | (37) Prof. Dr. Haber | (62) Dr. Zsigmondy | (87) P. Rieder |
| (13) Prof. Dr. v. Frey | (38) Prof. Dr. Freund | (63) Engelhardt | (88) Dr. Zettel |
| (14) Prof. Dr. Hittorf | (39) Dr. Schenk | (64) Dr. Henrich | (89) Dr. Haagn |
| (15) Prof. Dr. W. Ostwald | (40) Dr. Reimarus | (65) Leininger | (90) Harms |
| (16) Dr. Böttinger | (41) Dr. Tafel | (66) Kampken, cand. phys. | (91) C. Liebenow |
| (17) Prof. van't Hoff | (42) Dr. Rothmund | (67) Dr. Specketer | (92) Prof. Dr. Descoudres |
| (18) Prof. Dr. Hantzsch | (43) Dr. Bep | (68) Fränkel, cand. chem. | (93) Dr. Escates |
| (19) Prof. Dr. Lepsius | (44) Dr. Rötze | (69) Dr. Englisch. | (94) Dr. Friedländer |
| (20) Prof. Dr. Hartmann | (45) Dr. Tausseig | (70) Cottrell | (95) Dr. Drucker |
| (21) Prof. Dr. Medicus | (46) Dr. Pip | (71) Wilke | (96) Kempf, cand. phys. |
| (22) Dr. Kellner | (47) Prof. Dr. Bredig | (72) Dr. Geipert | (97) Dr. Overton |
| (23) Dr. Giesel | (48) Prof. Dr. Wolf Müller | (73) Sack, cand. chem. | (98) Dr. Dense |
| (24) Dr. Lehmann | (49) Dr. v. Lerch | (74) Hahn | |
| (25) Dr. Vaubel | (50) Dr. Biltzer | (75) Prof. Dr. H. S. van't Hoff | |

序

物理化學は近年益々物理學に接近しつつある。そこで従來物理化學として取扱つてきたものは物理化學と化學物理學とに二大別することが必要であるとは著者の數年來屢論じきたつたところである。昨年ドイツに於て Eucken がその Physikalische Chemie の第三版を Chemische Physik の名に於て發行したことに就ては著者は大いに賛成するものである。

近頃内外諸國に於て發行せられる多くの物理化學書は初めて物理化學を修めんとする者にはあまりに物理學的であるやうに思はれる。かやうな著書はそれ自らに於ては甚だ結構な著述であつても、初學者にはちよつと開けて見て齒がたゝないと思つてそれが通讀を斷念せしめる虞がある。そこで著者は中等教育の化學、數學及び物理學の修了者にわかる程度を標準として、物理化學の中で化學を修める者に有益であると思はれる事柄を取りまとめて本書を編纂したのである。

高等数学を用ひないで物理化学を説くことは甚だ困難である。これがため物理化学の基礎の一部分たる熱力学の第二律を利用できないことは物理化学としては甚だ不十分であるが、事情已むを得ないので屢々、只その結果だけを述べておいた。完備してゐても初学者を寄せつけぬよりも、充分でなくとも初学者に物理化学の知識を幾分でも與へ得る方が有益であらうかと考へたのである。紙数をあまり多くしないために、数多の重要な事柄を採り入れることのできなかつたことは著者の大いに残念に思ふところである。不完全ながらも本書によつて物理化学の知識を擴げることができるならば著者の欣幸とするところである。尙本書の編纂に就て次の事柄を告知しておく。

1. 原子量はドイツに於て選定した 1930 年用の原子量表に據つた。
2. 何か特別の事情のない限りは恒数は International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and technology に據つた。
3. 索引に於て本書中の學術語に相當する英語及び獨語を附記した。

4. 本書に於ては本文中に記述したものの外は次の記號を採用した。

ミリメートル	mm.	リットル	l.
センチメートル	cm.	立方センチメートル	c.c.
デシメートル	dm.	グラム	g.
メートル	m.	ミリグラム	mg.
キロメートル	km.	キログラム	kg.
平方センチメートル	cm. ²	ダイン	dyn.
氣 壓	atm.		

昭和五年夏日

著 者 識

目次

第1章 物質	1
物質 質量不変の定律 元素 単體 化合物 溶體 分子及び原子 原子の構造概説	
第2章 氣體	5
氣體 氣體の定律 アヴ・ガドロの理論 氣體恆數 完全氣體と實在の氣體 ボイルの定律違反 ゲーリュサックの體積の定律 演習問題	
第3章 分子量 原子量	13
氣體の分子量 氣體1モルの體積 氣體恆數 原子量 演習問題	
第4章 元素の週期系	19
元素の週期系	
第5章 氣體分子運動説	24
氣體分子の運動 氣體壓 氣體定律 アヴ・ガドロの定律 グレーアムの彌散の定律 分子の速度 分子の數、質量、大いさ及び自由徑路 演習問題	

第6章 氣體の比熱	31
氣體の比熱 恆容比熱と恆壓比熱 氣體の 斷熱的變化 演習問題	
第7章 氣態と液態	35
臨界状態 氣液兩態の連續 ファン・デルワ ールスの状態方程式 液體とファン・デルワ ールスの状態方程式 相當状態 演習問題	
第8章 液體	44
液體 體積 蒸氣壓及び沸點 蒸發熱 ッ ルトンの法則 粘度 表面張力 光線屈 折 旋光 磁場旋光 演習問題	
第9章 固體	58
固體 結晶質の構造 融點及び熔融熱 比 熱 同形の定律	
第10章 溶體	65
氣溶體 溶液 固溶體 演習問題	
第11章 滲透壓	69
滲透壓 滲透壓の諸定律 濃厚溶液の滲透 壓 演習問題	
第12章 溶質の分子量	75
滲透壓 蒸氣壓の降下 蒸氣壓と滲透壓と の關係 沸點の上昇 氷點の降下 溶質の 分子量 演習問題	

第13章 電離 電解傳導	88
電氣の導體 ファラデーの定律 電離説 電解傳導度 當量傳導度 電離度 イオン の輸率 コールラウシュの定律 イオン移 動の絶對速度 水の傳導度 水以外の溶媒 を用いた溶液の電解傳導 演習問題	
第14章 熱化學	105
緒論 恆總熱量の定律 溶解熱及び稀釋熱 生成熱及び反應熱 電解質水溶液の反應熱 燃焼熱 演習問題	
第15章 相律——一成分系	115
緒論 氷水及び水蒸氣 相律 多形間の平 衡 演習問題	
第16章 相律——二成分系	123
緒論 熱離 水化鹽の水蒸氣壓 風解及び 潮解 液體に於ける氣體の溶解 相互に不 溶解の二液體混合物の蒸氣壓 相互溶解度 に制限ある二液體混合物の蒸氣壓 完全に 相溶解する二液體溶液の蒸氣壓 二液體溶 液の沸點 演習問題	
第17章 相律——二成分凝縮系	135
緒論 液體の相互溶解 液體に於ける固體 の溶解 溶液の兩成分の氷結 演習問題	

第18章	相律——三成分凝縮系 ……………145
	緒論 三種の液體の相互溶解 二種の共通 イオン鹽と水
第19章	化學平衡と質量作用の定律 ……………153
	質量作用の定律 ルシテリェーの原理 氣相に於ける化學平衡 液相に於ける化學 平衡 多相系と質量作用の定律 分配係數 化學平衡と溫度 演習問題
第20章	電解質と質量作用の定律 ……………171
	稀釋律 強電解質と稀釋律 中性鹽の電離 酸の電離度 鹽基の電離度 電離度と溫度 共通のイオンを生ずる二種の電解質の混合 溶液 種々の電解質の混合溶液 加水分解 指示薬の理論 水のイオン積 溶解積 演 習問題
第21章	化學變化の速度 ……………188
	一次反應 二次反應 多次反應 可逆反應 多相反應 反應速度に媒間の影響 反應速 度に溫度の影響 活性分子 演習問題
第22章	接觸作用 ……………199
	觸媒 接觸作用の特徴 觸媒はそれなしに 生じない變化を起すか 酸の接觸作用 自 觸作用 負觸媒 表面接觸作用 接觸作用

	の機構
第23章	電動力 ……………207
	電離溶壓 電極の電位差 電動力の測定 濃淡電池 化學電池 標準電極 水素イオ ン濃度の測定 緩衝溶液 分解電壓 水の 分解電壓 過電壓 電解金屬の溶解と析出 演習問題
第24章	膠質 ……………223
	膠質と結晶質 膠狀液 膠狀液の生成 凝 膠 透析 分散相の大いさ ブラウン運動 電氣泳動 疎水膠狀液の凝結 保護膠狀液 親水膠狀液に於ける電解質の作用 吸着 吸着の機構 増感作用
第25章	光化學 ……………236
	緒論 光の吸収 光量計 光化學變化 増 感光現象 光化學感應 光化學反應と質量 作用の定律 光化學反應と溫度 化學發光
第26章	放射變移 ……………243
	放射能 放射の種類 放射性原子の崩壊系 列 放射性原子の半減期 演習問題
第27章	原子番號 同位元素 同重元素 ……………243
	原子番號 放射性元素の原子量及び原子番 號 同位元素 同重元素

第28章 原子の構造	255
質量数 原子核 原子の外郭	
演習問題答	



物質 宇宙間に多種多様な物があるけれどもその均一なもの即ちその何れの部分を取るも全く同一の性質を有する物に就て、その位置、大小及び形状に關係のない性質によつて他の物と區別するときはそれを一種の物質として見るのである。食鹽は一種の物質である、それが立方體の結晶形を有することはその重要な性質の一つであることは勿論であるが、これを粉末にしてもその食鹽といふ物質たることに何の變化もない。宇宙間の物は皆種々な物質から構成されてゐるのである。

質量不變の定律 物質の上に又種々な物質間にどんな變化が起つても、その限られた化學系に於ける總べての物質の質量の和は變化後に於ける總べての物質の質量の和に等しいことは諸學者の研究によつて實驗的に證明せられた所である。この經驗から得た事實を質量不變の定律といふ。

併しながら Einstein の相對性原理によれば非常に大きなエネルギー變化の伴ふ變化には質量にも變化の生じ得べきことは疑はれないことであるが、日常行はれる總べての變化に於てはこれは測り得る程度よりもなほ遙かに小さいのであ

るから普通の場合にはこの定律は正しいものとしてよい。

元素 物質の種類は無数であるけれどもこれ等は皆九十二種の物の幾つかの配合によつてできてゐる、而して物質の素となる所のかやうなものを元素といふのである。

物質を単體、化合物及び溶體の三種に大別する。

単體 只一種の元素から成る物質を単體といふ。同一の元素から二種以上の單體を生ずることは稀でない。酸素元素から酸素及びオゾンといふ二種の單體を生じ、炭素元素から金剛石、黒鉛等を生ずるなどはそのよく知られた例である。同一元素から成る別種の單體を同素體といふ。

化合物 二種以上の物質が相結合して全く別種の物質となる變化を化合といひ、生じた物質を化合物といふ。酸素と水素とから水を生じ、水銀と硫黄とから朱を生ずるが如きは即ちこれで、水や朱は化合物である。

化合物に於ける成分の割合は一定不變である。例へば水は常に水素の 100 と酸素の 7.94 との割合でできてゐるやうなものである。この事實を定比例の定律といふ。

同じ二種の元素から成る化合物でその成分の割合の異なる物が二種以上あるときは、その一成分の一定量に對する他の成分の量は相互に有理比をなしてゐる。例へば水素と酸素とから成る水及び過酸化水素なる二種の化合物に於て水素と酸素との割合はそれぞれ 100:7.94 及び 100:15.88 で、水素の同量に對して酸素が 1:2 の比に於てあるのである。この

やうな事實を倍數比例の定律といふ。

溶體 二種以上の物質からできてゐる物質でその成分の割合を連続的に變ずるものがある。これは勿論化合物ではなく、溶體といふ物である。砂糖水の如きはその一例である。空氣も一つの溶體である。普通の明礬はクロム明礬と任意の割合に均一に混じて結晶體を作る、而してこれも溶體である。液態の溶體を溶液といひ、固態の溶體を混晶或は固溶體といふ。

分子及び原子 單體及び化合物は無限に分割せられ得るものでなく、その物質としての最小限なる微粒子から成つてゐるもので、この最小限の微粒子をその物質の分子といふ。溶體に於ては二種以上の分子が均一に混合してゐるのである。

分子はその成分元素の原子といふ微粒子から成つてゐるもので、單體の分子は同種類の原子から成り、化合物の分子は二種類以上の原子から成つてゐる。

原子の構造概説 原子はそれ以上に分割できないものであると信ぜられてゐたのであつたが、近年に至つて總べての原子は陽電荷を有する原子核と單位陰電荷を有する電子の若干から成つてゐるものなることが明かになつた。電子の質量は水素原子の質量の $1/1845$ に過ぎないから、原子の質量はその原子核の質量なりと看做することができるのである。

近頃の研究によると、原子核の構造は複雑なものでまだよく分からないが、以前は原子核は単位陽電荷を有する陽子(プロトン)の若干と単位陰電荷を有する電子(エレクトロン)の若干とから成るものとなされた。今茲に説かんと欲する事項はこの説によつて簡単に説明され而してそれで不都合の點がないから、この説によつて説くことにする。

原子は若干の陽子と若干の電子とから成る原子核とその周囲にある恰も太陽に対する惑星のやうな遊離電子とから成つてゐる。原子核に於ける陽子の数はそれに於ける電子の数より多く、従つて常に陽電荷を有し、而して遊離電子の数はその過剰の陽電荷に相當するものである。原子核に於ける過剰の陽電荷数即ち遊離電子数をその原子の原子番号といふ。原子番号は元素の性質を定める所の重要なもので通常 Z をその記號とする。原子番号が講述上に必要であつたので茲に原子構造の概要を説いたのであるが後章に於て尙委しく説述するであらう。



第1圖、原子説を提出したイギリスの化学者 John Dalton (1766—1844) とその手蹟 (氏の創造した化学記號)

第2章 氣體

氣體 氣體は體積の一定しない従つて形狀もない物質で、その容器の大小形狀に従つてその全體を均一に充たすものである。氣體の物理的性質は比較的簡單で種々の氣體を通じて只一つの定律で記述し得るものが種々ある。今茲にこれ等の或性質に就て述べる。

氣體の定律 氣體の體積は溫度及び壓力のみによつて定まる、而してこれ等三種の變數間に簡單な關係がある。

(1) **ボイルの定律**¹⁾は次の如く溫度が一定するとき壓力と體積との間の關係を表すものである。

氣體の一定量の體積は一定の溫度に於てはその壓力に逆比例する。

これは代數的に次の式で表される：

$$pv = k. \quad (1)$$

茲に p 及び v はそれぞれ一定の溫度に於ける氣體の一定量の壓力及び體積で k は恆數である、而して k の數値は氣體の量と p 及び v の單位とによつ



第2圖:— R. Boyle
(1627—1691).

¹⁾ この定律はまたマリオット或はボイル-マリオットの定律ともいふ。

て定まる。

(2) ゲーリュサックの定律¹⁾は圧力が一定なるとき温度と体積との間の関係を表すもので、總べての氣體は温度が昇るときは一樣に同一の割合で膨脹することの事實を表すものである。この體積の増加は温度が1°昇るとき0°に於ける體積の $1/273.1 = 0.003662$ であつて、これを氣體の膨脹係數といひ α をその記號とする。氣體の一定量が一定壓の下で0°に於ける體積を v_0 とし、 t に於ける體積を v_t とすると、この定律は次の代數式で表される：

$$v_t = v_0(1 + \alpha t) \quad (2)$$

この t なる温度を0°の代りに0°以下273.1°を起點とした温度で表し、それを T とすると

$$T = t + 273.1$$

で方程式(2)は次の如くなる：

$$v_t = v_0 \{1 + \alpha(T - 273.1)\}$$

而して α にその數値を置換すると

¹⁾ この定律はまたシャルルの定律ともいふ。



第3圖：- J. L. Gay-Lussac
(1778-1850).

$$v_t = \frac{v_0}{273.1} T$$

この表し方の温度を絶対温度或はケルヴィン温度といひ攝氏温度に°C.を用ひるが如くこの温度に°K.を用ひる。例へば

$$25.0^\circ\text{C.} = 298.1^\circ\text{K.}$$

氣體の一定量が一定壓力の下で0°に於ける體積 v_0 は一つの恆數であるから T に於ける體積を v とすると、この方程式は次の如くなる：

$$v = kT \quad (3)$$

茲に k は氣體の量、壓力及び v の單位によつて定まる所の恆數である。故にゲーリュサックの定律は又次の如く表し得る：

氣體の一定量の體積は一定の壓力に於ては絶対温度に比例する。

(3) 方程式(1)及び(3)から次の關係式が得られる：

$$pv = rT \quad (4)$$

この方程式は總べての氣體の任意一定量に就て體積、壓力及び温度間の關係を表すもので、 r は p 及び v の單位及び氣體の量のみに関する恆數である。

氣體の體積を測るには0°即ち絶対温度の273.1°を標準温度とし、水銀柱760 mm.の壓力(1氣壓, 1 atm.)を標準壓力とし、標準の温度及び壓力を屢、N. T. P.なる略語で表す

アヴォガドロの理論 物質は分割の最小限なる分子から成ることは A. Avogadro の提出した假説であつたが今では事實と認めるべき十分な理由がある。Avogadro はこれと共になほ次の假説を提出した。

總べて氣體は同溫度及び同壓力に於ては同體積中に同數の分子を含んでゐる。

これも今では事實と認むべきものでアヴォガドロの理論或は定律といふべきものである。この理論によれば同體積中に同數の分子があるから氣體の密度はその分子の質量に比例すべきものである。或理由によつて酸素の $1/32$ の密度の假想的の氣體を標準の氣體として、これに對する氣體の比重をその分子量といふ。



第4圖:— A. Avogadro (1776—1850).

氣體恆數 單體及び化合物の分子量をグラム單位で表した質量をグラム分子或はモルといふ。同溫度及び同壓力に於ては總べての氣體の1モルは同一の體積をもつべきものであるから總べての氣體に就てその1モルを採るならば方程式(4)に於ける r の値は總べての氣體に同一である。その恆數を R で表しこれを氣體恆數といふ。

$$pv = RT$$

なる方程式は任意の氣體に就てその1モルの體積溫度及び壓力間の關係を表すものである。

完全氣體と實在の氣體 以上述べて來た氣體の諸定律は大體に於て實在の氣體に適用し得るが一つも完全にこれに従ふものはない。前述の諸定律に完全に従ふ所の氣體を假想してこれを完全氣體或は理想氣體といふ。水素、酸素、酸素の如き比較的液化し難い氣體は室溫及び平壓に於ては完全氣體に甚だ近く、無水炭酸、無水亞硫酸の如き比較的液化し易い氣體は可なり著しくこれに違反する。總べての氣體は高溫度と低壓力に於て完全氣體に接近する。

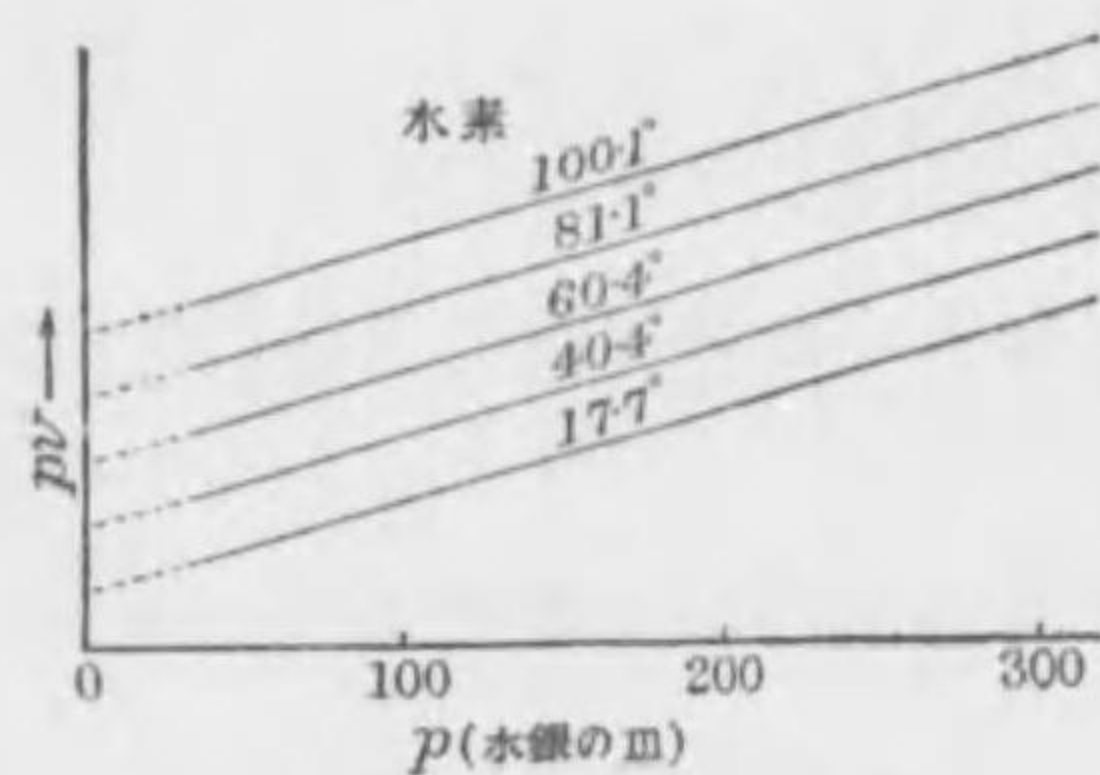
ボイルの定律違反 完全氣體では一定の溫度に於て p に變化あるも pv なる積は一つの恆數なるべきであるが、實在の氣體では p の廣い範圍の變化につれて多少 pv の値を變ずる。先づ室溫及び平壓附近に於けるその關係を示さう。1氣壓のときの pv の値を1とすると半氣壓のときのそれは種々の氣體に就て次の表に示すが如くに變ずる。

第1表 ボイルの定律違反

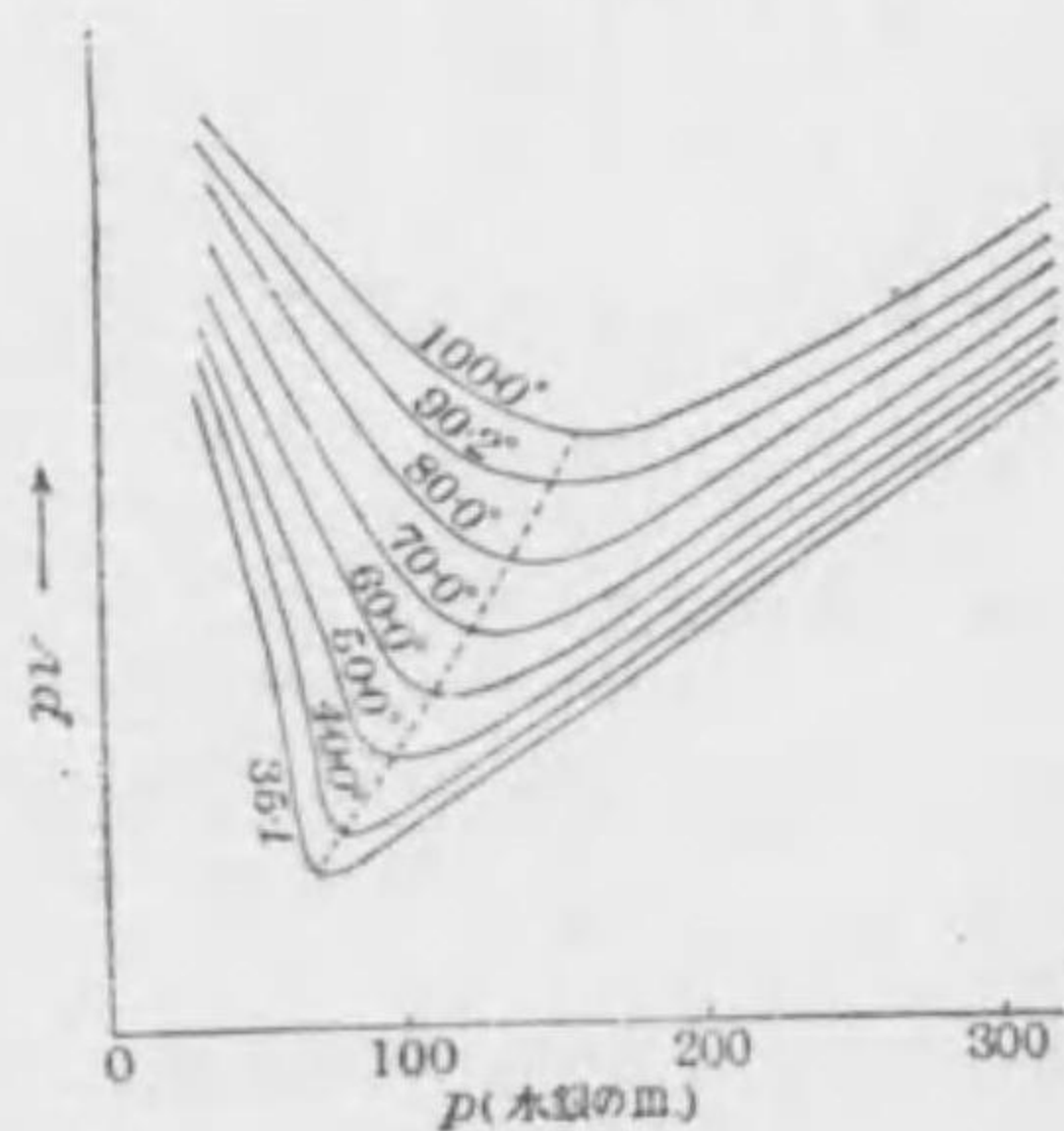
氣 體	溫 度	pv
水 素	10.7°	0.99974
窒 素	14.9	1.00015
酸 素	11.2	1.00038
炭 酸	13.8	1.00026
無 水 炭 酸	15.0	1.00558
ア ム モ ニ ア	?	1.00622

第1表に於ける最後の二者の如き液化し易い氣體は他の比較的液化し難い物よりも違反することが多い。併しこれ等の液化し易い氣體でも室温附近に於て壓力の餘り高くないときは、ボイルの定律に従ふものと看做して取扱つても大きな誤はない。

併しながら高い壓力の下では違反は甚だ大きい。第5圖



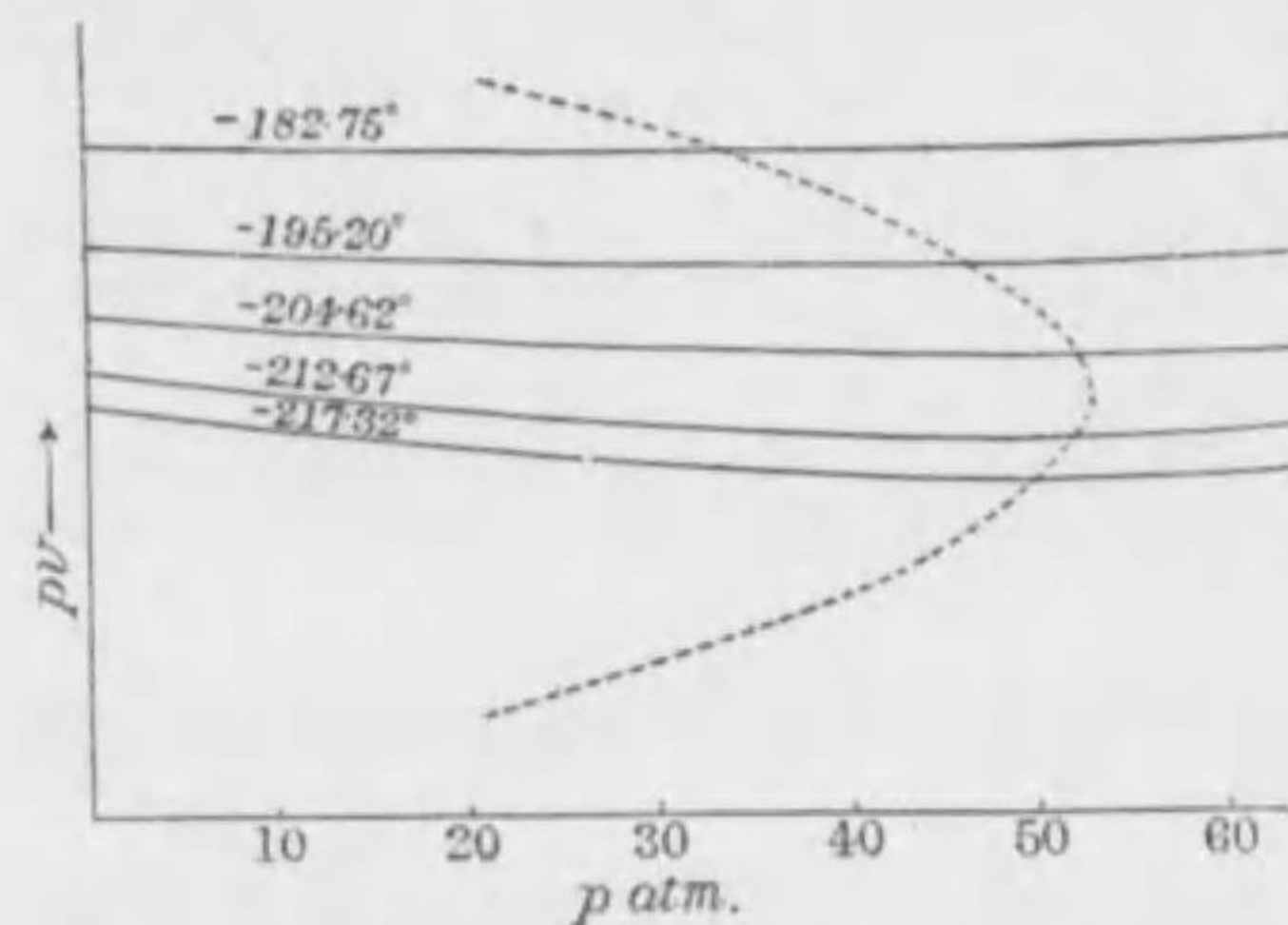
第5圖:— 水素のボイルの定律違反



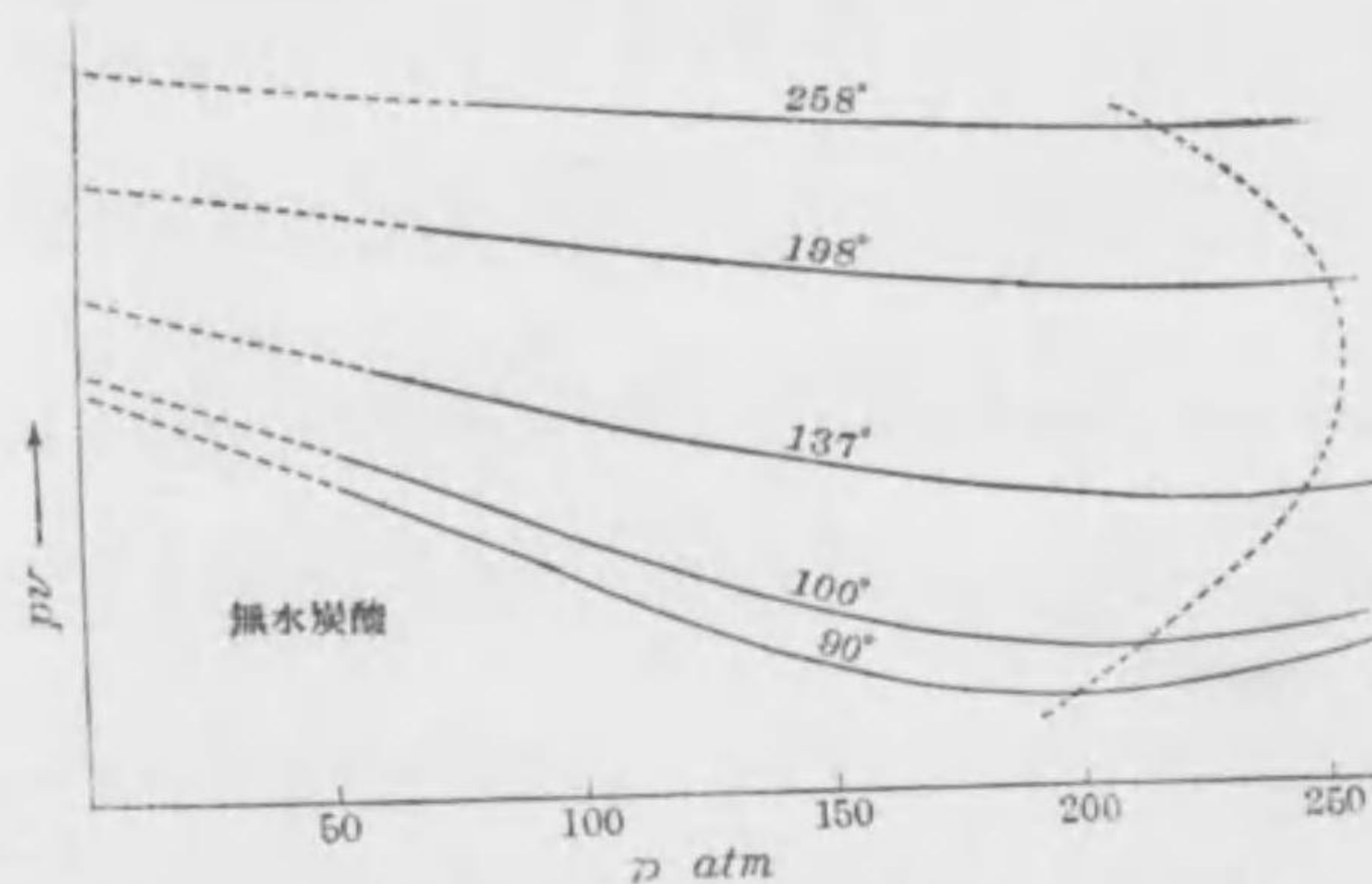
第6圖:— 無水炭酸のボイルの定律違反

は水素に就て、又第6圖は無水炭酸に就て p の變化に伴ふ pv の變化を表す。これ等の溫度に於ては兩者の間に著大なる差異を見るが、低溫度に於ける水素(第7圖)と稍高い溫度に於ける無水炭酸(第8圖)とは p の變化に對して pv を同様に變ずる。

實在の氣體の膨脹係數も氣體によつて多少相異し、同一の氣體でも溫度によつて多少變化する、従つてゲーリュサックの定律も亦ボイルの定律の如き程度のものである



第7圖:— 低溫度に於ける水素のボイルの定律違反



第8圖:— 稍高い溫度に於ける無水炭酸のボイルの定律違反

ゲーリュサックの體積の定律
ゲーリュサックの體積の定律或は氣體化合の定律と稱せられるものは一つの化學反應に與る氣體の體積間に簡単な有理比があることの事實を表すもので、例へば酸素の1體積と水素の2體積と化合して水と成り、水素の3體積と窒素の1體積と化合してアム

モニアの2體積ができるの類である

この定律も實在の氣體は完全氣體でないことから極めて精密なものであり得ないことは期待すべきである。實際に於て精密な實驗によると、N.T.P.に於て酸素の1體積は水素の2.00274體積と化合するのである。

演習問題

- (1) 10°及び750 mm.の壓力の下の完全氣體200 c.c.がN.T.P.に於ける體積を求め。
- (2) 15°に於て1氣壓の下で窒素及び無水炭酸の各200.00 c.c.がある。今その壓力を半氣壓に減ずるときは各の體積は何程となるか。
- (3) 室温附近に於ける水素及び無水炭酸に就ては壓力の變化に對する pv の變化は相互に著しく異なるに、低温度に於ける水素及び稍高い温度に於ける無水炭酸に就てはこの變化が相類似するは何故か。

第3章 分子量 原子量

氣體の分子量 氣體の分子量はアヴ・ガドロの定律によつてその密度の測定から知られる。室温で液態或は固態の物質で高温度に於て氣態化し得る物はその蒸氣密度を測定してその分子量を定められる。蒸氣密度測定 of 著名な方法が三種ある。その一は物質を蒸氣に變じてその一定の體積を定めるのである(J. B. Dumasの方法)。その二は物質の一定量が蒸氣に變じたときの體積を測るのである(Gay-Lussac. — A. H. Hoffmannの方法)。その三は物質の一定量を蒸氣に變じてそれによつて驅逐せられた空氣の體積を測るのである(V. Meyerの方法)。

實在の氣體は完全氣體でないからその密度から直ちに精密な分子量は得られない。併しながらその物質の化學分析からその實驗式を作れば分子式はその整数倍であるべきものであるから蒸氣密度の測定で分子量の概値を知ればよいのである。例へば無水亞砒酸の1560°に於ける密度は13.80(空氣, 1)であつてその分子量の概値は $13.80 \times 28.82 = 397.7$ となる。茲に28.82は酸素の1/32の密度の假想氣體に對する空氣の比重である。然るに無水亞砒酸の實驗式は As_2O_3 で、 $As_2O_3 = 197.92$, $As_4O_6 = 395.94$ であるから無水亞砒酸の分子式は As_4O_6 でその精密な分子量は395.94となすべきである。

氣化し得ない物質は少くないが、それでも何かの液體に溶

解するならばその溶液の或性質からその分子量を知ることができる。これに就ては後章に於て説く。

氣體 1 モルの體積 氣體 1 モルの體積はその 1 モルの質量をその密度で割つて得られる、而してその値はアヴガドロの定律によれば總べての氣體に同一なるべきものであるが、これは實在の氣體に期待し得ない。併しながら壓力が餘り高くなく又温度がその液化の温度より著しく高いときは多くの氣體にこれが近似的に同一である。第二表にその例を擧げる(體積の單位はリットル)。

第 2 表 氣體 1 モルの體積

氣 體	分 子 量	1 l. (N.T.P.) の質量	1 モルの體積 (N.T.P.)
水 素	2.0156	0.08988	22.423
酸 素	32.000	1.4290	22.393
窒 素	28.016	1.2505	22.404
酸化炭素	28.000	1.2504	22.396
無水炭酸	44.000	1.9769	22.257
亞酸化窒素	44.016	1.9778	22.255
メ タ ン	16.031	0.7168	22.365

これ等及びその他の氣體に就てその完全氣體からの違反に對して相當な補正を加へ、各氣體の體積から若しこれが完全氣體であるならばそのもつべき 1 モルの體積を計算すると略、相一致する所の値を得る、而してそれ等の平均値として 22.412 l. を得た。これ氣體 1 モルの N.T.P. に於ける體積として一般に用ひられるものである。

氣體恆數 完全氣體 1 モルに就ての方程式から、

$$R = \frac{pv}{T}$$

今 $p = 1 \text{ atm.}$, $T = 273.1^\circ$ のとき $v = 22.412 \text{ l.}$ であるから、

$$R = \frac{1 \times 22.412}{273.1} = 0.08207 \text{ l-atm.}$$

茲に p の單位は氣壓、 v の單位はリットルであるが故に R のこの値の單位をリットル-氣壓といふ。

今リットル-氣壓といふ量の性質に就て少しく述べる。壓力は單位面積即ち 1 cm.^2 に作用する力で温度は純然たる數であるから、

$$R = \frac{\text{壓力} \times \text{體積}}{\text{溫度}} = \frac{\text{力}}{\text{面積}} \times \text{體積} = \text{力} \times \text{長さ} = \text{仕事}$$

故に R は仕事の性質のものであることがわかる。仕事の性質なる量の單位は種々あるから物理化學上重要な恆數なる R を茲に種々な單位で表しておく。

先づ絶對單位即ちセンチメートル-グラム-秒系 (C. G. S. 系) によつて R の値を求める。これがためには 1 atm. なる力をダイン單位で表さねばならぬ。1 atm. は 0° に於て 76 cm. の水銀柱の壓力で、 0° に於て水銀 1 c.c. の質量は 13.596 g. であるから、断面 1 cm.^2 高さ 76 cm. の水銀柱の重量は $76 \times 13.596 = 1033.3 \text{ g.}$ で、而してこれを絶對單位で表すためにはこれに重力恆數 ($g = 980.665$) を乗せねばならぬ、即ち

$$1 \text{ atm.} = 1033.3 \times 980.665$$

$$= 1013.3 \times 10^3 \text{ dyn.}$$

故に

$$R = \frac{1013.3 \times 10^3 \times 22412}{273.1} = 831.5 \times 10^5 \text{ erg.}$$

次に R を熱の普通に用ひられる単位で表す。熱の単位は水 1g. の温度を 15° から 16° まで昇すに要する熱量で、これをカロリー (cal.) といふ。1 cal. は 4.185×10^7 erg に相当するから

$$R = \frac{831.5 \times 10^5}{418.5 \times 10^5} = 1.987 \text{ cal.}$$

R の近似的の値として屢々 2 cal. が用ひられる。✓

一定圧 p の下で氣體の體積を v だけ増すときその膨脹のためになす所の仕事は pv である。氣體の 1 モルに就ては $pv = RT$ であるから氣體の 1 モルを恒壓力 p の下で恒溫度 T に於て發生せしめるとき、そのなす所の仕事は RT である、而してこれに相當する熱量 $1.987 T \text{ cal.}$ は吸収せられる。近似的の計算には勿論 $2T \text{ cal.}$ としてよい。1 モルの氣體を恒壓力の下で恒溫度 T で凝縮せしめるときその仕事のために發生する熱量の $2T \text{ cal.}$ なることは勿論である。

原子量 元素の原子量はその元素を含む種々の化合物の 1 分子量中に含まれてゐるその元素の最少量である。第 3 表に鹽素の種々の化合物の 1 分子量中なるその成分の量を擧げる。

第 3 表 鹽素化合物の 1 分子量中なる鹽素の量

鹽素化合物	分子量	分子量中なる各元素の量
クロロフェニム	119.379	鹽素, 106.371 + 炭素, 12.000 + 水素, 1.008
亞鹽化磷	137.391	" 106.371 + 磷, 31.02
鹽化スルフルル	134.974	" 70.914 + 硫黄, 32.06 + 酸素, 32.000
鹽化メチル	50.481	" 35.457 + 炭素, 12.000 + 水素, 3.024
鹽化水素	36.465	" 35.457 + 水素, 1.008

第 3 表を見るに鹽素の種々の化合物の 1 分子量中なる鹽素の量は 35.457 より小なるものはない、而してそれより大なるものは皆その整数倍であるから、この 35.457 を鹽素の原子量と定める。元素の原子量はこれより小なることはあり得べきもこれよりも大なることはあり得ないが故に、かやうにして定めた原子量を極大原子量といふこともある。

實際に於て元素の原子量はその元素の或性質からその概値を知り得、而して既知原子量の他の元素との化合物を分析してその精密な値を定めるのである。

演習問題

(特に記述なき場合には氣體は完全氣體と假定せよ)

- (1) 酸素の 40g. が 75 cm. 及び 37° に於ける體積を求む。
- (2) 或氣體の窒素に對する比重が 2.786 であるならば、その氣體の分子量は何程か。
- (3) 25° 及び 75.8 cm. に於ける鹽素 10 l. の重量を求む。
- (4) 酸素の 1g. は 0° 及び 0.1 atm. に於て 7005 c.c. の體積を有することの事實から壓力の單位を氣壓とし、體積の單位を c.c. とす。

ときの気体恒数 R の値を求む。

(5) 無水炭酸の 1000 g. が 20° に於て 75 cm. の恒圧力の下で發生するときの對外仕事の量 (cal. 及び 1-atm.) を求む。

(6) 實驗式 CH_2O なる有機化合物 0.5 g. が 200° 及び 75 cm. の壓力に於て 327.6 c.c. の蒸氣を生じた。この化合物の分子式を求む。

(7) 或氣體の 3.214 g. が 300° 及び 795.3 mm. で 720.9 c.c. の體積を有するならばその分子量は何程か。

(8) N.T.P. に於て酸素の密度は 0.001429 g./c.c.、亞酸化窒素の密度は 0.001978 g./c.c. である。N.T.P. に於て酸素及び亞酸化窒素が完全氣體からの違反を百分率で示せ。

第4章 元素の週期系

元素の週期系 元素の

原子量間の關係に就ては舊くから種々の研究があつたが L. Meyer (1869) 及び D. Mendelejeff (1869) が各、獨立に發表したものは元素の性質はその原子量の週期的函数なり即ち原子量が増加してゆくと再び初めの方の原子量の元素に似た性質の元素が來るといふのである



第9圖:— J. L. Meyer
(1830—1895)

第4表は Mendelejeff が與へたものとはその形式に於て異なる



第10圖:— D. Mendelejeff
(1834—1907)

所があるけれども、元素を原子量の順に採り、そしてその性質が週期的に元に歸つて來ることを明かにするため類似の性質の元素が同一の行中に集まるやうに排列したものである。週期系の表に於て A と K、Co と Ni、Te と I 及び Th と Pa とはその性質から見てそれぞれ原子量順を逆にしてある。

第1章に於て略述した原子番号は水素からウランに至るまで第4表に排列した順に1から92まで一つづつ増加してゐる。元素の性質は原子番号の週期的函数なり、といへば原子量を用いた場合のやうに順位を逆にする必要はない。

Z=1の水素は特殊な元素で只一つ獨立してゐる。又Z=57からZ=71までの15種の元素は稀土類元素と稱せられ、化學的に甚だ相類似せるものであつて同一の位置に配してある。Z=85及び87の二元素は磁氣光學分析法といふ新しい方法で近頃その存在が或鑛物中に認められ、それぞれアラバミン(Ab)及びヴァージウム(Vi)と命名された。併し鑛物中に於けるその量は非常に微少であつて、化學的の抽出法も亦その性質も尙未だ全く不明のものである。

縦に同一列にある元素は化學的に甚だ類似する所があるもので同屬の元素といふ。例へば0屬にはHe, Ne, A等の所謂稀有氣體があり、I屬にはLi, Na, K等のアルカリ金屬元素がある。I屬からVII屬まで(IV屬の最初の二つを除いて)左右二つの副屬に分れる。同屬のa屬とb屬とにそれぞれ、性質の互に相近い元素が集る。例へばII屬の元素は皆二價の金屬元素であるが、a屬のBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra及びb屬のZn, Cd, Hgはそれぞれ相互に甚だ類似してゐる。これ等の各屬に就て見るやうに同屬の元素の性質は上から下の方へ漸進的に變るのである。

横の列を週期といふ。II及びIIIの週期は短週期であつ

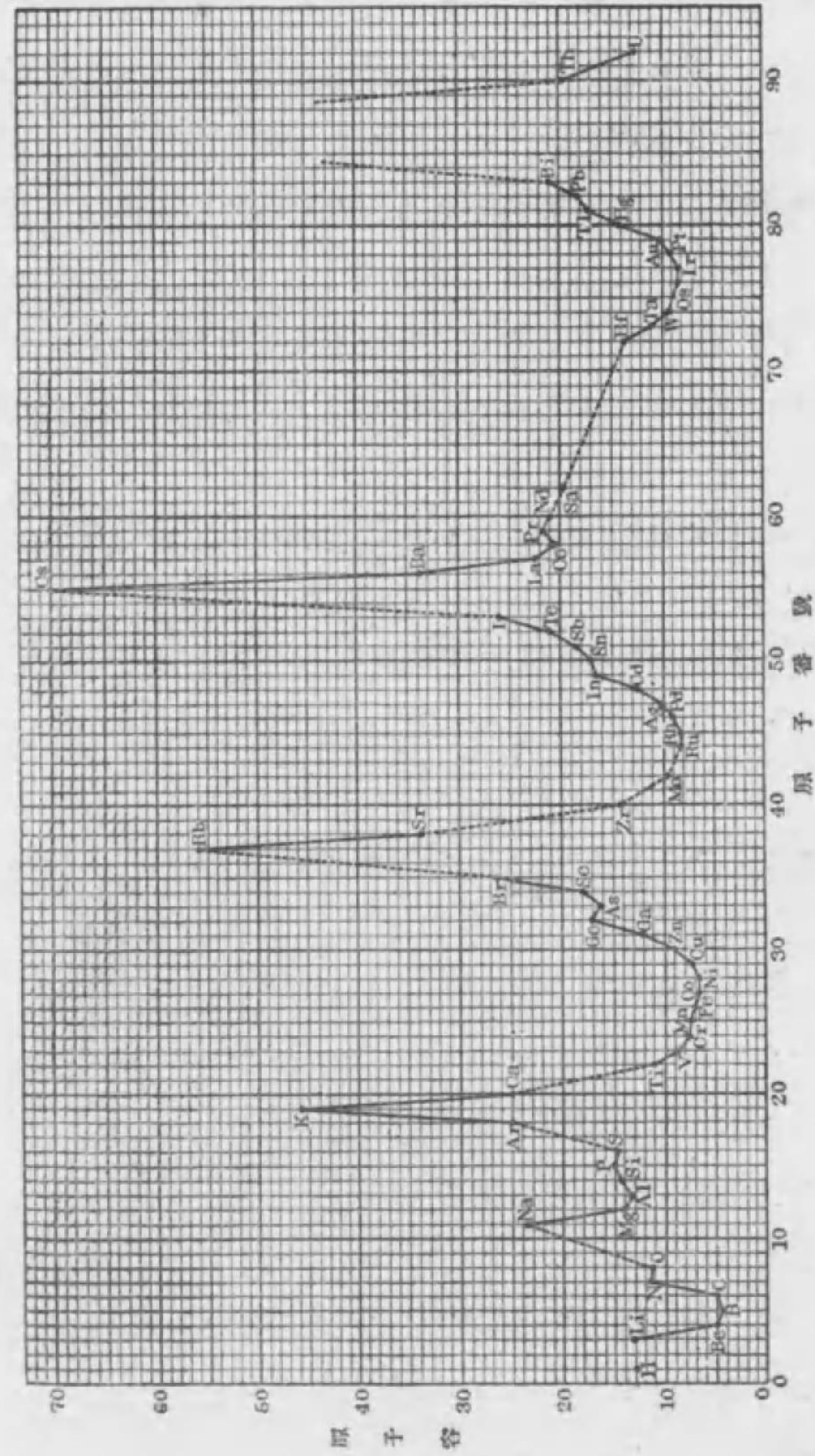
第4表 元素の週期系

週期	I		II		III	IV		V		VI		VII		VIII	
	a	b	a	b	a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	1 H 1.0078														
II	2 He 4.002	3 Li 6.940	4 Be 9.012		5 B 10.82	6 C 12.00	7 N 14.008	8 O 16.0033	9 F 19.00						
III	10 Ne 20.183	11 Na 22.997	12 Mg 24.32		13 Al 26.97	14 Si 28.06	15 P 31.02	16 S 32.06	17 Cl 35.457						
IV	18 Ar 39.944	19 K 39.096	20 Ca 40.08	29 Cu 63.57	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.01	25 Mn 54.94	26 Fe 55.84	27 Co 58.94	28 Ni 58.69			
V	36 Kr 83.7	37 Rb 85.44	38 Sr 87.63	47 Ag 107.880	31 Ga 69.72	32 Ge 72.60	33 As 74.91	34 Se 78.96	35 Br 79.916	44 Ru 101.7	45 Rh 102.91	46 Pd 106.7			
VI	54 Xe 131.3	55 Cs 132.91	56 Ba 137.36	80 Hg 200.59	49 In 114.76	50 Sn 118.70	51 Sb 121.76	52 Te 127.61	53 I 126.92	76 Os 191.6	77 Ir 193.1	78 Pt 195.23			
VII	86 Rn 222	87 Fr 223	88 Ra 226.05		81 Tl 204.39	82 Pb 207.2	83 Bi 209.00	84 Po 209	85 Ab —						
57 La 138.92	58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61 Pm —	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	

て 0 属から III 属までは副属 a の元素で V 属から VII 属までの元素は副属 b の元素である、而して IV 属の元素はその中間にあつて a 属から b 属への**轉移元素**といはれる。これ等の短週期では稀有氣體に始まり性質が漸次變遷してハロゲン元素で終る所の 8 種の元素から成り、その次は再び稀有氣體にかへる。IV, V 及び VI の週期は長週期であつて稀有氣體から始まり副属 a の元素を経て VIII 属の元素を轉移元素とし、それから副属 b の元素に移り VII 属のハロゲン元素で終る。最後の VII の週期は長週期の前半だけで終つてゐる。

元素の種々の性質が原子番號によつて週期的に變ること、はその單體及び化合物に就て容易くこれを見ることが出来る。

今茲に元素の性質が原子番號の週期的函数なることの一例として、固態單體の 1 グラム原子の體積即ち原子容を原子番號の函数として第 9 圖に示した。原子容は原子量とその固態單體の密度で除して得られる。この圖は原子容が週期的に變ることをよく表してゐる。同属の元素は曲線の同様な位置を占めてゐることを見る。例へばアルカリ金屬は曲線の最高點に、ハロゲンは曲線の昇りつゝある部分の同様な位置に、又アルカリ土金屬は曲線の降りつゝある部分の同様な位置に、而して轉移元素は曲線の最低部にある。



第 11 圖：— 原子容の曲線

第5章 氣體分子運動説

氣體分子の運動 少量の氣體を大きな容器に入れても直ちにその全體を充たす事實は氣體の分子が大きな速度を以て運動しつゝあることを想像させる。分子と分子又は分子と容器の壁との衝突は、分子の運動の方向を絶えず變更せしむべきものであるから、分子は容器内の總べての方向に運動しつゝあるであらう。

氣體の溫度は自ら變らないから、氣體分子は衝突によつてその氣體全體としてのエネルギーに變化を生ずることがないことがわかる。物體の運動エネルギーはその速度の自乗に比例するから、氣體分子の速度の自乗の平均値は一定の溫度に於ては不變でなくてはならぬ。されば氣體分子は完全な弾性の硬い球のやうな物であると看做すことができる。

氣體分子運動説は氣體はその化學的組成に關係なく、壓力及び溫度の變化に對して、皆一樣な關係を示すことの事實を説明せんがために提出せられた理論で、氣體分子は上の如く完全な弾性體で常に直行運動をなしつゝあつて、而して相互間に引力の作用のないことを假定し、且又氣體分子の占める空間は氣體全體が占める空間に對して無視し得るほどに小なることを假定するものである。

氣體壓 氣體分子の運動エネルギーは分子の衝突によ

つてその平均値を變へないから、一つの容器内に n 個の分子があつてその速度がそれぞれ u_1, u_2, \dots, u_n であるならば、

$$u = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}{n}}$$

なる關係の u は**エネルギー平均速度**と稱せられるもので、氣體分子はこの u なる平均速度で直行運動をなしつゝあるものと看做し得るのである。以下氣體分子の平均速度と稱するものはこの意義のものである。氣體分子が容器の壁に衝突してそれに及ぼす壓力を計算するには、分子相互の衝突を顧慮しないで壁と壁との間を u なる速度で直行してゐると見てよいのである。

一邊が l cm. なる立方體の器中に n 個の分子があつて各分子の質量は m 、その速度は u とする。これ等の分子は總べての方向に運動しつゝあるものであるから、その速度を立方體の稜に平行せる三つの方向に分解し、而してその分速度をそれぞれ x, y, z とすると

$$x^2 + y^2 + z^2 = u^2.$$

今速度 x 、質量 m なる弾性球が立方體の一面に垂直に衝突して跳返り、それに對する面に衝突する場合を考へる。一つの面に正に衝突せんとするときの運動量は mx で、衝突後の運動量は $-mx$ である、而して壁に作用する力は運動量の變化即ち $2mx$ で測るべきものである。分子が x の速度で衝突し、而して衝突のため時間を消費しないから 1 秒時間に壁に衝

突する回数は x/l で、相対する兩壁に作用する力は

$$2mx \times \frac{x}{l} = \frac{2mx^2}{l}$$

他の二對の平行面に作用する力は同理によつてそれぞれ $2my^2/l$ 及び $2mz^2/l$ である。そこで一個の分子が立方體の六個の面に作用する力は

$$\frac{2m}{l}(x^2+y^2+z^2) = \frac{2mu^2}{l}$$

n 個の分子が六個の壁に作用する力は $2nm u^2/l$ であつて、而して分子が壁に及ぼす壓力、即ち單位面積上に作用する力はこれを六個の面の面積、即ち $6l^2$ で除したものである：

$$p = \frac{2nm u^2}{6l^2 \times l} = \frac{nm u^2}{3v} \quad (1)$$

茲に v は立方體の體積即ち氣體の體積であるから v で表した。

氣體の定律 上の式を書き換へる：

$$pv = \frac{1}{3} nm u^2$$

n は一定の溫度に於ては恆數であり又 n 及び m は溫度で變ずるものでないから、この方程式の右側は一定の溫度に於ては恆數である。この方程式は氣體の一定量に就て pv なる積は一定の溫度に於ては不變なることを表すもので、これ即ちボイルの定律に外ならないのである。

上の方程式を又次の如く書き換へる：

$$pv = \frac{2}{3} \cdot \frac{nm u^2}{2}$$

茲に nm はこの氣體の總質量であるから、 $nm u^2/2$ はこの氣體の分子運動エネルギーの總量である。これを E で表すと

$$pv = \frac{2}{3} E$$

而して氣體の1モルに就ては $pv = RT$ なる關係があるから

$$E = \frac{3}{2} RT$$

即ち氣體の分子運動エネルギーは絶対溫度に比例する。されば氣體の溫度はその分子の平均運動エネルギーで測り得るのである。

アヴォガドロの定律 同一の溫度に於て二種の氣體を採り、それぞれその分子の質量を m_1 及び m_2 とし、その速度を u_1 及び u_2 とし、 p なる同一壓力に於て同一體積 v の中にある分子数を n_1 及び n_2 とすると次の式が得られる：

$$pv = \frac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 u_2^2$$

酸素、水素、窒素などのやうな氣體の同壓力及び同溫度に於けるものを混合しても、殆ど溫度に變化がないから完全氣體に於ては全然その變化がないものとする。理論物理學は兩氣體分子の平均運動エネルギーは相等しいといふことを教へる、即ち

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

故に次の結論を得る:

$$n_1 = n_2.$$

これは同温度及び同圧力に於ては總べて氣體の同體積中に同数の分子があることを示すもので、アヴォガドロの定律に外ならないのである。

グレアムの瀾散の定律 Th. Graham は多孔質の栓或は細孔を通つて氣體が瀾散する速さは氣體の密度の平方根に逆比例することを發見した。

方程式(1)から次の式が得られる:

$$u^2 = \frac{3pv}{nm}$$

nm は氣體の總質量であるから nm/v はその密度 d である。

$$\text{故に} \quad u^2 = \frac{3p}{d}, \quad u = \sqrt{\frac{3p}{d}} \quad (2)$$

されば一定の壓力及び一定の温度に於て氣體分子の運動の速度は、その密度の平方根に逆比例することを知る。氣體の瀾散の速さはその分子の速度に比例すべきことは明かであるから、瀾散の定律は氣體分子運動説から導き得るのである。

分子の速度 前節の方程式によつて氣體分子の平均速度を計算することができる。この計算には p も d も絶對單位で表さねばならぬ。今 0° で 1 atm. に於ける酸素分子の平均速度を計算する。

酸素 1 l. の質量は 1.429 g. であるから、この場合には

$$d = 0.001429 \text{ g./c.c.}$$

$$p = 1 \text{ atm.} = 76 \text{ cm. (水銀柱),}$$

$$= 76 \times 13.6 \times 980.7 \text{ dyn./cm.}^2$$

$$= 1.014 \times 10^6 \text{ dyn./cm.}^2$$

$$\text{故に} \quad u = \sqrt{\frac{3 \times 1.014 \times 10^6}{0.001429}}$$

$$= 4.61 \times 10^4 \text{ cm./秒}$$

$$= 461 \text{ m./秒}$$

即ち 0° に於て酸素分子の平均速度は半 km. に近い。

分子の數、質量、大いさ及び自由徑路 氣體 1 モル中の分子數は N_0 なる記號で表され、これをアヴォガドロ數といひ、N.T.P. に於ける 1 c.c. 中の分子數は n_0 なる記號で表し、これをロシュミツト數といふ。これ等の恆數は種々の方法によつて求められ、今は $N_0 = 6.061 \times 10^{23}$, $n_0 = 2.705 \times 10^{19}$ を最も正しいものとしてある。斯様な大數はその概念を得難い。その概念を與へるために次の如き計算がある。水銀の 1 mm. の百萬分の一の壓力(電球内で得られた眞空)まで稀薄にした氣體の 1 mm.³ 中に尙三百萬個以上の分子がある。

アヴォガドロ數 N_0 から見ても分子の大いさ及び質量が非常に小さなものであることが明かである。1 モルの質量をこの恆數で除すれば一分子の質量が出る。今水素に就て計算すれば

$$\frac{2.016}{6.061 \times 10^{23}} = 3.326 \times 10^{-24} \text{ g.}$$

分子の大きさは種々の方法で求められた。その大きさは勿論物質によつて異なつてゐる。茲に少しの例を挙げる。

第5表 分子の直径

ア	ル	ゴ	ン	2.9×10^{-8} cm.
窒			素	3.3 "
酸			素	3.0 "
臭	化	水	素	2.76 "

分子は總べての方向に直行運動をなしつゝあるから分子相互の衝突は絶えず起つてゐる。一つの衝突から次の衝突までに一分子が直行する距離を自由径路といふ。自由径路は種々の方法で求められた。第6表はN.T.P.に於ける氣體の自由径路の例である

第6表 自由径路

ヘ	リ	ウ	ム	0.000 028 5 cm.
水			素	0.000 017 8 "
酸			素	0.000 010 3 "
無	水	炭	酸	0.000 006 3 "

氣體の自由径路はかやうに微小なものであるから、分子運動の速度と彌散の速度との間に甚大の懸隔があるのである

演習問題

- (1) 温度25°に於ける酸素分子の平均速度を求む。
- (2) 無水炭酸の或一定量が細孔から彌散するに26.5分を要し、同一状況の下でこれに相當する水素の彌散の時間は5.6分なりしといふ。水素に対する無水炭酸の比重を計算せよ。

第6章 氣體の比熱

氣體の比熱 物質の比熱とはその1g.の温度を1°昇すに要する熱量である。物體が膨脹するときにはそれに加つてゐる壓力に對抗して仕事をせねばならぬ、而してその際に温度を一定に保つならば、この仕事に相當する熱量を周圍から吸収する。氣體を熱するときには、その體積を一定に保つて熱するときと、一定の壓力の下で膨脹せしめつゝ熱するときと、その比熱の異なるべきことは明かである。故に氣體の比熱に就ては恆容比熱と恆壓比熱とを區別せねばならぬ、而してそれぞれ c_v 及び c_p をその記號とする。比熱にその分子量を乗じたものを分子熱といふ、即ち1モルの温度を1°昇すに要する熱量である。恆容分子熱と恆壓分子熱とはそれぞれ C_v 及び C_p で表される。實在の氣體の比熱は一般に温度及び壓力によつて多少變ずる。

恆容比熱と恆壓比熱 氣體1モルの運動エネルギー E は次の式で表し得ることを見た：

$$E = \frac{3}{2} RT.$$

體積を一定に保ちつゝ、その温度を T から $T+1$ まで昇すときの E の増加は $\frac{3}{2}R(T+1) - \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}R$ である、而して R は近似的に2 cal.であるから C_v は總べての氣體に3 cal.となるであらう。併しながら分子の多くは若干の原子から成るが故に、

その温度を昇す際には分子としての運動エネルギー以外に、分子内のエネルギーの増加にも熱を要すべく、而して熱のこの部分は熱として現れないから、分子の構造の複雑なものの C_v は 3 cal. よりも大なるべきであらう。故に完全気体の恒容分子熱は

$$C_v = 3 + x$$

で表さるべく、而して x は物質によつて異なるものであらう。

気体を熱する際にその圧力を一定に保たんがためには気体を膨脹させねばならぬ。今 p なる圧力の下で気体 1 モルの温度を 1° 昇し、その体積が v から v' に變じたとすると

$$v' - v = \frac{R(T+1)}{p} - \frac{RT}{p} = \frac{R}{p}$$

であるから、この膨脹のためになす所の仕事の量は

$$p \times \frac{R}{p} = R = 2 \text{ cal.}$$

故に完全気体の恒圧分子熱は

$$C_p = 3 + 2 + x = 5 + x,$$

而して

$$C_p - C_v = 2 \text{ cal.}$$

兩種比熱の比 $C_p/C_v = c_p/c_v$ は γ なる記號で表され而して

$$\gamma = \frac{5+x}{3+x}.$$

若し気体を熱する際に内部のエネルギーを増すための熱

を要しないならば $x=0$ で、 $\gamma=5/3=1.667$ となる。これ γ の極大値であつて x の値が大なるほど γ の値は小さくなるから、一般に分子内の原子数が多いほど γ は小さくならんとする傾向をもつであらう。第 7 表にその實例を示す。

第 7 表 恒圧比熱と恒容比熱との比

気 體	分 子 式	γ
ア ル ゴ ン	A	1.668
ヘ リ ウ ム	He	1.67
水 銀 (360°)	Hg	1.67
酸 素	O ₂	1.401
水 素	H ₂	1.401
窒 素	N ₂	1.404
鹽 化 水 素	HCl	1.41
無 水 炭 酸	CO ₂	1.304
無 水 亞 硫 酸	SO ₂	1.29
ア ム モ ニ ア	NH ₃	1.31
クロロフォルム (30°)	CHCl ₃	1.15
エチル-エーテル (35°)	C ₄ H ₁₀ O	1.08

アルゴン及び水銀の如きその分子が只一個の原子から成るものにあつては $x=0$ なることを想像し得べく、而して理論數と實驗數とよく一致するのである。

気体の斷熱的變化 完全気体と外部との間に熱の出入を全く斷つて即ちこれを斷熱的に膨脹せしめると、その温度と體積及び壓力との間に次の關係があることは理論的に導かれるのである：

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1} \text{ 及び } \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\gamma-1}$$

これ等は温度 T_1 , 体積 v_1 , 壓力 p_1 の氣體が斷熱的にそれぞれ T_2, v_2, p_2 に變じたとき, それ等諸量間の關係を示すものである

今一例によつて斷熱的變化による温度變化の概念を與へる. 0° で 100 atm. の酸素 ($\gamma = 1.4$) を 1 atm. まで斷熱的に膨脹せしめるときは

$$\left(\frac{273}{T_2}\right)^{1.4} = \left(\frac{100}{1}\right)^{0.4},$$

$$T = 73.2^\circ, \quad t = -199.8^\circ.$$

即ち温度は -200° 附近までも降るのである. 實際に於ては容器も同時に冷却せねばならぬ等のこともあるから, 勿論かやうな低温度に達し得ない.

この原理は空氣その他の液化し難い氣體を液化するに利用せられる.

演習問題

- (1) 無水炭酸の恆壓比熱は 0.2036 である. その恆容比熱を求む.
- (2) 0° 及び 1 atm. に於けるヘリウム の或量を斷熱的に 0.05 atm. まで膨脹せしめるときは最後の温度は如何.
- (3) 0° に於ける窒素を斷熱的にその體積の 1/10 に壓縮するときの温度の變化は如何

第7章 氣態と液態

臨界状態 第2章に於ける無水炭酸に就ての第6圖を見るに, 壓力の比較的低い間は p の増加による體積の減少はボイルの定律に従ふよりも大きい, 壓力が或度を越えるところの定律に従ふほどにその體積を減少しない, 而して壓力が大きくなるに随つてその違反は益々大きくなる. これは液化し易い氣體に就て一般に見る所の關係であつて, 水素の如き氣體でもその液化し得る温度に近づけば同様な關係を示すのである.

無水炭酸に 31.1° よりも高い温度に於て, 漸次壓力を高めるときは常に上述の如き關係を示すが, 31.1° 以下の温度に於て壓縮するとき, 或壓力に達するときその一部分は液體に變じ, それからは壓縮すれば氣態の部分が益々液化するのみで全體が液化し終るまではその壓力は少しも増加しない

無水炭酸に於ける 31.1° の如く, 總べての氣體にそれぞれ一定の温度があつて, それよりも高い温度に於ては如何ほど大きな壓力を加へてもその氣體は液化しない. この液化し得る最高の温度をその物質の臨界温度 (t_c) といふ. 臨界温度に於て氣體を液化せしめるに正に必要な壓力をその臨界壓 (p_c) といふ. 今一つの硝子管の一部分に液體を入れてこれを密閉し, 徐々に温度を昇してその臨界温度に近づけると, 液體と蒸氣との境界面が不明瞭となり, 而して臨界温度に達すると



これが俄かに全く消失する 臨界温度及び臨界圧に於ては、物質に気態と液態との區別がなくなる。そのときその1gの體積を臨界容 (v_c) といひ、その逆を臨界密度 (d_c) といふ。第8表に種々の物質の臨界恒数を擧げる。

第8表 臨界恒数

物質	臨界温度 °C.	臨界圧 atm.	臨界密度 g./cm ³ .
ヘリウム	-267.9	2.26	0.0693
水素	-239.9	12.8	0.0310
窒素	-147.1	33.5	0.3110
酸素	-118.8	49.7	0.430
無水炭酸	31.1	73.0	0.460
鹽化水素	51.4	81.6	0.42
アムモニア	132.4	111.5	0.235
無水亞硫酸	157.2	77.7	0.52
エチルアルコール	243.1	63.1	0.275
水	344.0	217.7	0.4

氣體は臨界温度よりも低い温度に於ては臨界圧よりも低い壓力で液化せられることは勿論である。例へば無水炭酸は0°に於ては35.4 atm. で、又-78°では1.2 atm. で液化する。

氣・液兩態の連続 臨界圧よりも大きな壓力の下で液體を熱すると温度を如何ほど昇らしても液體と氣體との二層に分れることがないが臨界温度以上の温度になつたときその體積を増かしめると、その物質は際限なく膨脹してその物は既に氣態に變じてゐたことがわかる。又臨界温度以上の温度に於ける氣體を臨界圧以上の壓力の下で漸次冷却す

るときは臨界温度を通るときにも何等特殊の注目すべき現象がなく、温度は降りゆくが、併し臨界温度以下の温度に降つたときその壓力を減すると、或壓力に達するとき氣體を發生することを見るから、この物質は既に液態となつてゐたことに少しの疑も挾めない。

かやうな事實から一つの物質は常にその均一性を失はないで氣態から液態に又液態から氣態に連続的に移り得ることが明かである。故に一つの物質の氣態と液態とは相連続せる状態である。

ファンデルワールスの状態方程式 氣體分子運動

説からボイルの定律を導くに當つて、分子の充たす空間は氣體全體の體積に對して無視し得ること及び分子相互間に引力のないことを假定した。

併しながら氣體を壓縮してその全體積を減するときは、分子が充たす空間は全體積に對して無視し得ないほどの關係をもつやうになつて、分子が運動する空間は氣體全體の體積よりも小さくなる。又氣體を臨界温度以下で壓縮すると遂に液化することから、分子は非常に接近すれば相互間の引力が著しくなることが明かである。器壁から少しく離れた所に於ては分子は四方の分子から一様に引かれるから、その結果は引力の作用がないときと同一であるが、器壁に接近せる所に於ては器壁の方へよりも、内部の方への引力が強いから分子相互間の引力の結果として、實際に測定する氣體の壓力

よりも幾分か強い圧力がこの氣體に作用してゐることが考へられる。

上述の二種の事實を考慮して完全氣體の状態方程式が次の如く訂正せられた:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT,$$

茲に a/v^2 は氣體の内部の方への引力に対する補正で、 b は分子の充たす空間に対する補正である。この方程式は J. D. van der Waals が提出した有名な式でファンデルワールスの状態方程式といはれるものである。



第12圖:— J.D. van der Waals (1837-1923)

氣體を一定の温度に於て壓縮するときの状態変化はこの方程式によつてよく表出せられる。體積 v が甚だ大なるときは a/v^2 も b も著しい影響を及ぼし得ない、而してそのときこの方程式は完全氣體の方程式 $pv = RT$ となる。併しながら v が減少すると分子間の引力が一般に先づその影響を現し、 pv なる積は p の増加に随つて減少する。壓力が甚だ大きくなつて v が小さくなると、 b は v に対して無視し得なくなつて、その影響は a/v^2 の影響よりも尙速かに増加する。そこで pv なる

氣體を一定の温度に於て壓縮するときの状態変化はこの方程式によつてよく表出せられる。

體積 v が甚だ大なるときは a/v^2 も b も著しい影響を及ぼし得ない、而してそのときこの方程式は

積は一つの極小點を通過するやうになる。ファンデルワールスの方程式は液化し易い氣體の状態變化をもよく表すものである。

液體とファンデルワールスの状態方程式

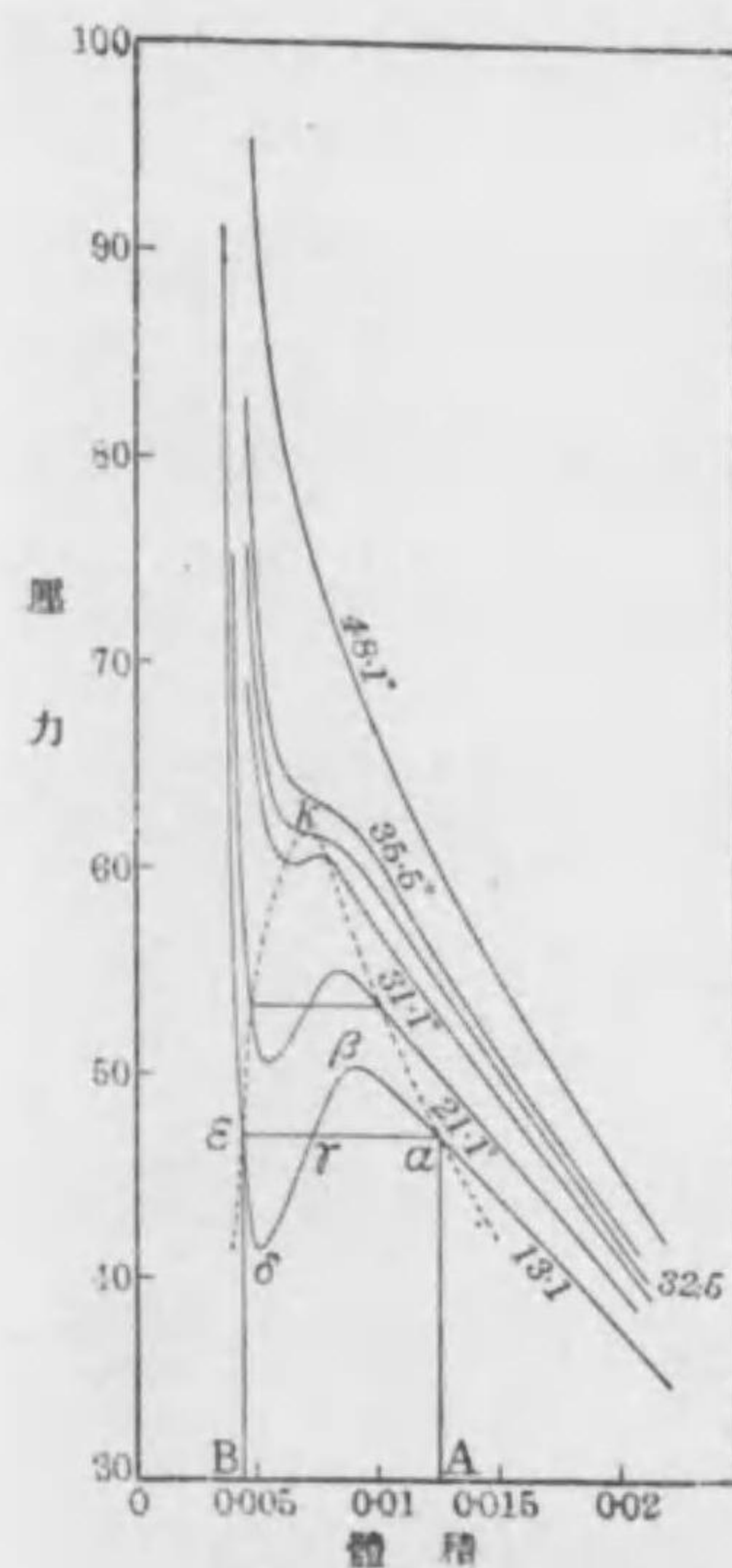
ファンデルワールスの状態方程式は同一物質の氣態及び液態を通じて共通なる、それぞれ一定の a 及び b で氣態及び液態を通じての状態變化をよく表すものである。今その一例として無水炭酸を採る。

van der Waals は無水炭酸の 1g. に就て次の式を得た:

$$\left(p + \frac{0.00874}{v^2}\right)(v - 0.0023) = 1.00646 \frac{273+t}{273}$$

茲に壓力の單位は氣壓で體積の單位は N.T.P. に於ける 1g. の體積である。

今上の方程式から種々の温度に於て種々の p の値に対する v の値を求め、而して直角坐標を取つて



第13圖:— 無水炭酸の状態圖

v を横軸に計り p を縦軸に計つて圖表すると、第13圖が得ら

れる。¹⁾ 32.5°よりも高い温度に於ては p の一つの値に対して只一つの v の値があるが、それよりも低い温度に於ては p の一つの値に対して v に三つの異なる値がある。一つの物質は一定の壓力の下で均一の氣體として或は均一の液體として成立し得るものであるから、一つの p に対して二つの異なる v のあり得ることは明かである。例へば 13.1°に於ける α 及び ϵ はそれである。無水炭酸に就て實驗した結果を直接に圖表した曲線は大體に於てよくこれと一致するのであるが、この圖の $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ なる部分は $\alpha\gamma\epsilon$ なる一直線となつてゐる。而してこれは一部分液化して氣態の部分と液態の部分とを合せた體積を表すものである。 $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ なる部分は不安定な状態を表すものであるがその一部分は實現し得ないこともない。

方程式から出る α, γ 及び ϵ の如き三種の體積は温度が昇るに随つて相接近し臨界温度に於て一點に集る。故にかやうな曲線を種々の温度に於て求めれば圖式的に臨界恆数が求められる。或はファンデルワールスの方程式を次の如く書き換へ、

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) v^2 + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

なる方程式の v の三つの根を同一なりとしてこれを解くならば a 及び b の値から解析的に臨界恆数が得られる。

¹⁾ この方程式からは臨界温度としてこの値を得るのである。

ファンデルワールスの方程式は可なりよく事實を表すもなほ不完全な所がある。そこで種々複雑な方程式の提出があつたが尙未だ完全なものはない。

相當状態 實驗の結果によるに臨界温度の附近に於ては總べての物質は第18圖の無水炭酸の等温線と同様なものを與へるのである。臨界温度に於ける等温線は物質によつてその位置を異にするけれども、それ等の形状のよく一致することから各物質にそれぞれ特殊な單位を用ひて温度壓力及び體積を表したならば、臨界等温線は勿論その他の温度に於ける等温線も亦それぞれ相一致せしめることができ、總べての物質に共通な等温線圖及び状態方程式が得られるべきことを思はしめる。

上記の目的のためには温度壓力及び體積をそれぞれ臨界温度、臨界壓力及び臨界容を單位として表して然るべきことが發見せられた、即ち

$$\theta = \frac{T}{T_c}, \quad \pi = \frac{p}{p_c}, \quad \phi = \frac{v}{v_c}$$

この θ, π 、及び ϕ はそれぞれ新單位によつて表した温度壓力及び體積である。これ等をそれぞれ約温度、約壓力及び約體積といふ。ファンデルワールス方程式の p, v, T をそれぞれ $p_c\pi, v_c\phi$ 及び $T_c\theta$ で置換し、又 a 及び b を臨界恆数の項で表し、而して簡約すると次の式が得られる。

$$\phi^3 - \left(\frac{3\theta}{\pi} + \frac{3}{\pi} \right) \phi^2 + \frac{3\theta}{\pi} \phi - \frac{1}{\pi} = 0$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\theta.$$

この方程式は各物質に特殊な数値を含んでおらず、すべての物質に共通な状態方程式である。同一の約圧力及び同一の約温度に於ける物質は皆同一の約体積を有するのであつて、かやうな物は相当状態にあるといはれ、而して上記の方程式は**相当状態方程式**といはれる。

温度及び圧力によつて變ずる所の物理的性質を種々の物質に就て比較せんとするときには、それ等の相当状態にあるものを採らねばならぬ。固体及び液体は壓力によつてその體積を變ずることは僅少であるから、それ等の同一の約温度に於けるものを採つて比較すれば殆どよいのである。學者が液体の物理的性質を比較するに屢、その沸點に於けるものを採つたが、液体の沸點は同一の約温度に甚だ近いのである。第9表の例はこの事實を明かにする。

第9表 沸點の約温度

物 質	沸點(T_b) ¹⁾	臨界温度(T_c)	T_b/T_c
メチル=アルコール	337.6	513.1	0.64
エチル=アルコール	351.6	516.2	0.69
エチル=エーテル	307.6	466.9	0.66
醋 酸	391.2	594.7	0.66
ベンゼン	352.7	561.6	0.63
無水炭酸	194.6	304.2	0.64

¹⁾ T_b は絶対温度による沸點を示す。

ファン・デル・ワールスの方程式も不完全なものであるから相当状態方程式も不完全を免れないが、物質の物理的性質を比較するには相当状態に於けるものを採るのが適當なことであらう。

演習問題

(1) 1 atm.の下で10°に於ける液体の水を取り、それを蒸發せしめることなしに110°に於ける水蒸氣に完全に變ぜしめんとするには如何になすべきか。但し110°に於ける水蒸氣壓は107.5 cm.である。

(2) フリュオルベンゼンの臨界温度は559.55°K, エチル=エーテルのそれは467.4°Kである。後者の10°C.に相當する前者の温度を求めよ。

第8章 液體

液體 液體はその形状を保持しないことは氣體と同様であるけれども、氣體とは異なつて一定の體積を保持するものである。液體の或物理的性質に就ては、それとその組織及び分子内に於ける原子間の關係との間に種々の關係が発見された。物質の或性質が成分原子にそれぞれ特殊な或恆数の和で表されるときはその性質を**加成性**といふ。又或性質は單に成分原子の種類とその數とによつて定まらないで、それ等原子の化合の狀況によつて大いに異なるのである。かやうな性質を**構造型**といふ。

體積 液體の體積は壓力によつて變ることは甚だ微少であるけれども、溫度によつて可なり著しく變る、而してその關係は物質によつて甚だまちまちである。



第14圖:— H. Kopp
(1817—1892)

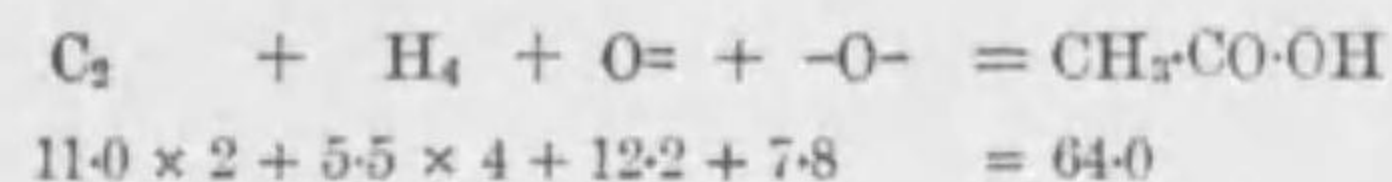
液體1g.の體積を**比容**といひ、比容に分子量を乗じたものを**分子容**といふ、即ち1モルの體積である。H. Kopp (1855) は種々の液體の分子容を比較研究するにその沸點に於けるものを採つた。前章に於て述べた

如く沸點は略同一の約溫度であるのである。Koppは數多の有機化合物に就て組成に CH_2 の差がある毎に分子容に平均22の差があることを發見し、又1個のCと2個のHとが入れ代つてゐる化合物の分子容の殆ど等しいことを發見した。これ等の事實から $\text{C} = 2\text{H}$ 、而して $\text{C} = 11, \text{H} = 5.5$ なることを定めた。このやうにしてKoppは種々の原子の原子容といふべきものを定めた。

第10表 Koppの原子容

C	11.0,	O=	12.2,	Cl	22.8
H	5.5,	-O-	7.8,	Br	27.8
				I	37.5

茲にO=はCOに於けるOの如く他の1個の原子に結合せるもので、-O-は-OH或はエーテルに於けるものの如く2個の原子に結合せるものを表す。これ等の原子容を用ひてこれ等の元素のみから成る化合物の分子容、從つてその比容をも計算し得る。例へば醋酸を採れば



而して實驗的に求めたその分子容は63.5~63.8である。

この酸素に二種の原子容があることから分子容は單に加成性のものでなく、構造型も加つてゐることは明かである。

蒸氣壓及び沸點 一つの圓嚮のピストンの下に一つの液體があるとき、任意一定の溫度に於てピストン上の壓力を漸次減するならばそれが或一定の値に達するとき液體の一部分が氣體に變じ、それからはピストンを引き上げれば液

體が益々氣體に變じ液體のなくなるまで圓壺内の壓力は變らない。この一定の壓力をその溫度に於けるその液體の蒸氣壓といふ。この壓力を有する蒸氣をその溫度に於ける飽和蒸氣といひ、それよりも壓力の低いものを不飽和蒸氣といふ。

液面に外から作用する壓力と同一な蒸氣壓を有する溫度を、その壓力の下に於けるその液體の沸點といふのであるが、普通に液體の沸點といふのはその蒸氣壓が 1 atm. なるときの溫度である。

物質が液態から氣態に變ずるときにその體積を大いに増加するの結果として、液體の蒸氣壓は溫度によつて著しく變り、従つてその沸點は壓力によつて著しく變る。第11表は水と水銀とに就てこの例を示す。

第11表 水及び水銀の蒸氣壓

水				水銀	
t°	mm.	t°	atm.	t°	mm.
-15	1.436	100	1.0000	100	0.273
0	4.579	120	1.9594	150	2.807
20	17.535	150	4.698	200	17.287
40	55.324	200	15.341	250	74.375
60	149.38	250	39.224	300	246.80
80	355.1	300	84.78	350	672.69
100	760.00	370	207.49	400	1574.1

同族列の有機化合物の沸點とその組成との間に密接の關係があつて、同族列の各員の沸點を計算すべき種々の公式が

提出された。又沸點と組成及び構造との間に種々の關係が発見された。構造の相近い異性體は甚だ相近い沸點を有するけれども、構造の著しく異なる異性體は甚だ相異なる沸點を有する。第12表に少しの例を擧げて沸點の構造性の性質なることの一端を示さう。

第12表 異性體の沸點

$(C_6H_{11})_2CO$	226.3°	$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	117.7°
$(CH_3)CO(C_9H_{19})$	228	$\begin{matrix} C H_3 \\ \diagdown \\ C H_3 \end{matrix} CH-CH_2OH$	107.3
$H-CO_2C_6H_7$	81.3	$\begin{matrix} C H_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix} CH-OH$	99.5
$CH_3-CO_2C_2H_5$	77.1	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_2-C-OH \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	82.8
$C_2H_5-CO_2CH_3$	79.9		

蒸發熱 液體が蒸氣に變ずるとき多量の熱を吸収する。液體の 1g. が飽和蒸氣に變ずるとき吸収する熱量を蒸發熱といひ、液體 1 モルに就てのその熱量を分子蒸發熱といふ。飽和蒸氣が凝縮して液體となるときの同一量の熱を放出する。

蒸發熱は蒸氣の一定量が凝縮する際に發生する熱量を測定するなどの實驗によつて定められるが、又理論的に得られる關係によつて溫度による蒸氣壓の變化から算出することもできる。第13表に少しく蒸發熱の例を擧げる。

蒸發熱は溫度によつて多少變る、而して普通に蒸發熱といふはその沸點に於けるものである。溫度 1° の上昇による蒸發熱の變化は、液態のときの比熱と蒸氣となつたときの比熱との差に等しいことは理論の教へる所である。第14表に温

度による蒸發熱の變化の例を擧げる。

第13表 沸點に於ける蒸發熱

物 質	沸 點	蒸發熱	物 質	沸 點	蒸發熱
水	100°	539 cal.	エチル-アルコール	78.3	204 cal.
水 銀	356.9	70.8	エチル-エーテル	34.6	83.9
アムモニア	-33.4	327	クロロフォルム	61.5	59.0
二硫化炭素	46.25	84.1	ベンゼン	80.2	94.3
メチル-アルコール	64.7	263	アセトン	56.1	124.5

第14表 蒸發熱と温度

温 度	蒸 發 熱			
	水	エチル-エーテル	エチル-アルコール	ベンゼン
0°	596	92.5	220	—
40	574	82.8	215	100.7
80	552	73.5	203	94.0
120	525	62.2	182	86.7
160	495	46.1	155	78.5
200	—	—	115	68.5

ツルートの法則 液體の沸點とその分子蒸發熱との間の簡単な關係が F. T. Trouton によつて發見せられ、その關係はツルートの法則として次の式で表される:

$$\frac{Ml}{T_b} = \text{恒數.}$$

茲に M は分子量, l は蒸發熱, T_b は沸點の絶對温度である。第15表にその實例を示す。

最後の二例を除いてはツルートの恒數は約21.5である。水の場合には水の M を18として計算したものであるが液態

第15表 ツルートの法則

物 質	M	l	T_b	M/T_b
エチル-エーテル	74.08	83.9	307.6	20.0
二硫化炭素	76.13	84.1	319.4	20.0
ベンゼン	78.05	94.3	352.7	21.0
醋酸プロピル	120.08	80.3	374.7	22.0
アニリン	93.06	103.7	457.5	21.0
醋 酸	60.03	96.7	391.2	14.9
水	18.02	539.4	373.1	26.0

の水の中には會合した分子もあつて蒸發の際にはその解離のため熱を吸収するから蒸發熱は正則の液體即ち液態に於ても氣態のときと同一の分子量を有するものよりも割合に大きく、従つて恒數が大きくなるのであらう。次に醋酸の場合には液態のときの二重分子が沸點に近い温度の蒸氣中にも存在するから、この計算に用ひた l の値は小さ過ぎるので小さい恒數が出るのであらう。

室温で液態の物質には第15表の例の如く略一定の恒數を得るが、液態の水素酸素などの場合に於てはめると著しく小さい値が出るのである。Nernst, Hildebrand 等によつて低い沸點の物質にも適用し得るツルートの式を改良したものが提出された。

粘度 同一の力の作用で流動しつゝある液體の速さに著しい差異のあるのは、液體の部分間の摩擦に大小があるがためであつて、これを生ずる性質をその粘度といひ、その逆を

流動性といふ。

静止せる液層から1cm.の距離に於てこれに平行する1cm.²の大きさの層に速度1を與ふべき力を粘度率といふ。粘度率 η は恆壓 p の下で液體が半径 r 長さ l の毛管を通つて流出する速度を測定して定め得る、而してその計算には理論上次の式が用ひられる:

$$\eta = \frac{\pi p r^4 s}{8 v l}$$

茲に π は圓周率, v は s 秒間に流出した液の體積である。

液體の粘度率は水の如き粘度率の知られてゐる液體を標準とした比粘度を測定すれば得られる、而してこれには種々の方法がある。

液體の粘度は温度の上昇と共に著しく減少する、第16表にその例を擧げる。

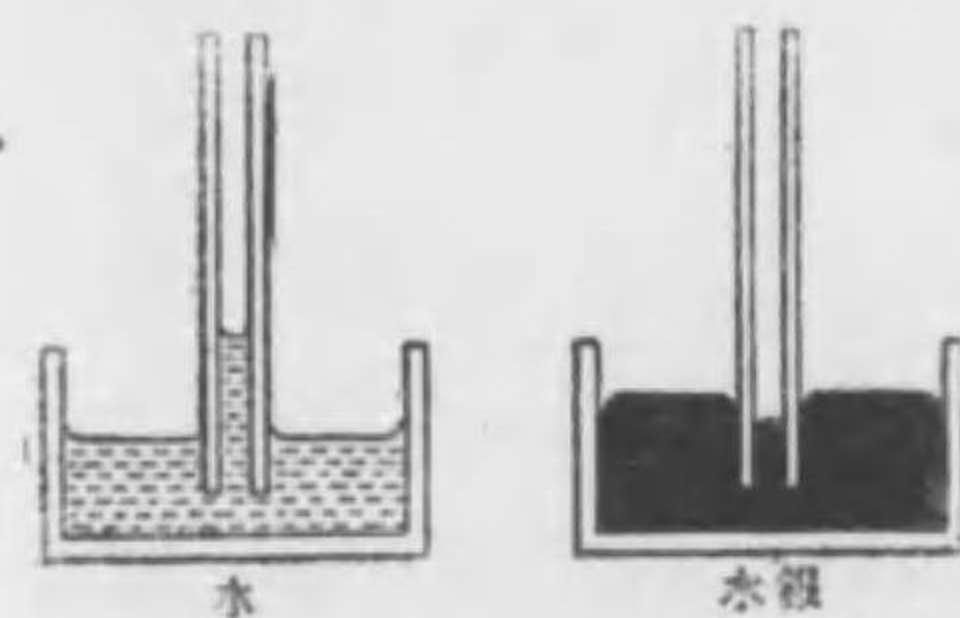
第16表 水及びベンゼンの粘度率

温度	η	
	水	ベンゼン
0°	0.01794	0.00900
20	0.01009	0.00647
40	0.00654	0.00492
60	0.00470	0.00389
80	0.00357	—
100	0.00284	—

液體の粘度は構造的著しいものであつて、これと組成及び構造との間に種々複雑な關係が発見された。

表面張力 液體の内部にある分子は總べての方向に一樣に引かれるが、その表面にある分子は只内部の方へのみ引かれるから、これには液體內に引入られんとするの傾向がある。その結果として液體にはその表面を成るべく小さくせんとする力が働いてゐる、而してこの力を表面張力といふ。

細い硝子管を水中に立てるときは管内の水面は外部の水面よりも高く、而して管内の液は凹面を呈する。管壁を濡らす所の液體は皆この様な現象を呈する。水の代りに水銀を用ひると管内の水銀面は外部の水銀面よりも低く、而して管内の液は凸面を呈する。管壁を濡らさない液體は皆この様な現象を呈する。之等の現象は皆表面張力の結果である。



第15圖:—毛管現象(形式圖)

表面張力はその表面上の線の1cm.に對してその線に直角に作用する所の力で普通に γ を以て表す。水の如き硝子を濡らす液體中に半径 r の硝子管を浸し管内に昇つた液の高さを h とし、液體の密度を d とすると次の關係がある。

管の面の内側の斷面の圓周は $2\pi r$ で、この長さに對して働く所の表面張力は $2\pi r\gamma$ である。この張力のため重力に逆つて引き上げられる液體の重量は $\pi r^2 h d$ である。故に

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 h d g. \quad \text{即ち} \quad \gamma = \frac{1}{2} r h d g (\text{dyn.}).$$

茲に g は重力の恆數である。

表面張力は温度の昇るに随つて減少し臨界温度に於ては 0 である 第17表に表面張力の例を擧げる

第17表 液體の表面張力

物質	温度	γ	物質	温度	γ	
水素	-252.7°	1.91	ベンゼン	20°	28.9	
酸素	-183	13	鹽化ナトリウム	803	113.8	
無水炭酸	-25	9.1	硝酸カリウム	380	110.4	
水	+15	73.5	鹽化銀	452	125.5	
"	100	58.8	硫黄	120	60	
エチルエーテル	20	17.0	鉛	350	442	
エチルアルコール	20	22.3	水	銀	20	476

液體の1モルの體積を v (c.c.) とすればその立方根 $v^{\frac{1}{3}}$ は分子間の平均距離に比例し、その平方即ち $v^{\frac{2}{3}}$ は分子の或一定數が配列せる面積を表す。W. Ramsay 及び J. Shields は $\gamma v^{\frac{2}{3}}$ なる量に分子表面エネルギーと命名し、而してこれと温度との關係に就て次の式を與へた：

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k(T_c - t - 6).$$

茲に k は分子表面エネルギーの温度係數で、 $T_c - t$ は臨界温度から下の方へその温度まで計つたものである。6なる數を減ずるは臨界温度以下6から分子表面エネルギーが温度に比例することの事實に基づくものである。この温度係數 k は物質の種類に關係なく大略 2.12 である、例へば第18表に示す通りである。

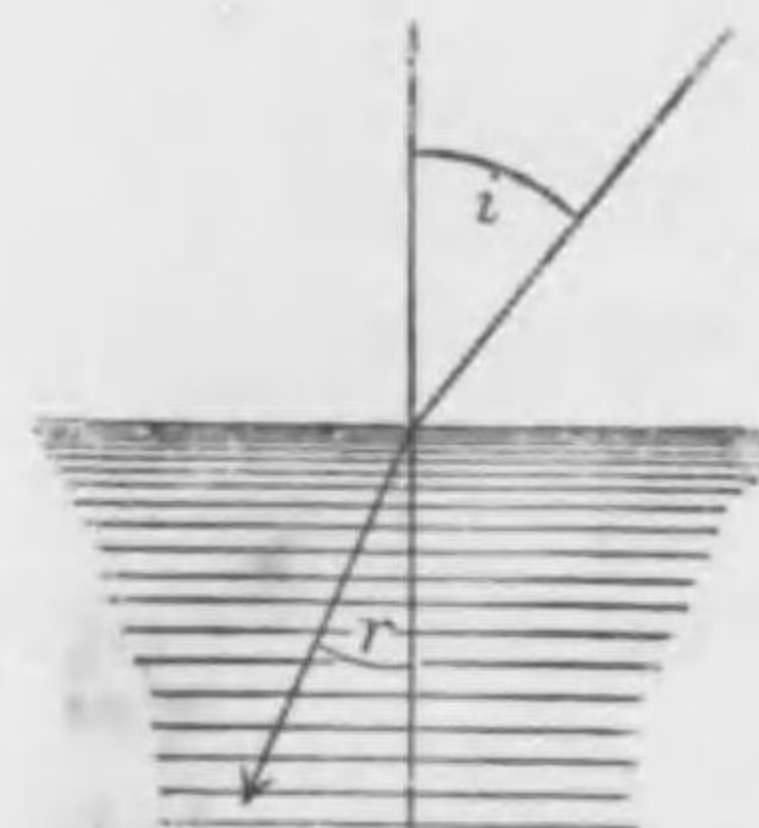
第18表 分子表面エネルギーの温度係數

物質	k	物質	k
ベンゼン	2.10	蟻酸メチル	2.04
クロロベンゼン	2.08	醋酸エチル	2.23
エチルエーテル	2.17	四鹽化炭素	2.11

水、エチルアルコール、醋酸等の如き會合した分子を有する物では k の値はこれ等よりも著しく小さく、而して温度の上昇と共に著しく増大する。例へば水は 0° と 10° との間にては 0.87 であるが、60° と 100° との間にては 1.11 となる。

液體の表面張力とその組成及び構造との間に種々の關係が発見された。

光線屈折 光線が一つの媒間から他の異なる媒間に入る際には一般にその方向を變ずる、即ち屈折する。二種の媒間の接する面(屈折面)に向つて一つの媒間を進み來る光線を投射線といひ、境界面を通つて他の媒間に入つた光線を屈折線といふ。屈折線は投射線が屈折面に會する點に於てその



第16圖：— 光線の屈折

面への垂直線及び投射線を含む平面中であつて、投射線とこの垂直線との間の角度を i とし、屈折線とこの垂直線との間の角度を r とすると、兩媒間の間の屈折率 n は次の式で與へられる：

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

而してこの n の値は i が變つても變化しない。

光線屈折率は液體の本性及び温度により又光線の波長によつて變る。普通にはナトリウムのスペクトルの黄色線(太陽スペクトルの暗線, D)を用ひるが、又水素のスペクトルの赤い α 線(太陽スペクトルの暗線, C)を用ひることもある。普通に屈折率と稱するものは第一の媒間が空氣なるときの値である。

Gladstone 及び Dale(1858)は實驗的に次の(1)式の値は同一の液體では温度に關係のないことを示し、又 H. A. Lorentz(1880)及び L. Lorentz(1880)は相互に獨立に理論的に次の(2)式は同一物質では氣態及び液態を通じて恆數なることを示した:

$$\frac{n-1}{d} \quad (1), \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \quad (2)$$

茲に d は屈折率 n を測定したときの温度に於ける密度である。これ等の式が與へる値を比屈折といふ。

第19表にナトリウム光を用ひたクロロフォルムの比屈折を擧げる。

第19表 クロロフォルムの比屈折

温 度	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n-1}{d}$
10°(液)	0.1790	0.3000
20(〃)	0.1791	0.2996
100(氣)	0.1796	0.2694

液體の比屈折に分子量を乗じたものをその分子屈折とい

ふ。分子屈折はその物質の成分原子の特殊の恆數即ち原子屈折の和であるが、併し分子屈折は構造性の強いものであつて、同一原子でもそれと他の原子との結合の状況によつてその原子屈折を異にする。

旋光 通常の光波はその進行する方向に直角なる總べての方向に振動するものであるが、或方便によつてこの振動をして光線が進行する方向を含む或一定平面上にのみ限らしめることができる。かやうに一平面に沿うてのみ振動する光線を偏光線といひ、その平面を偏光面といふ。

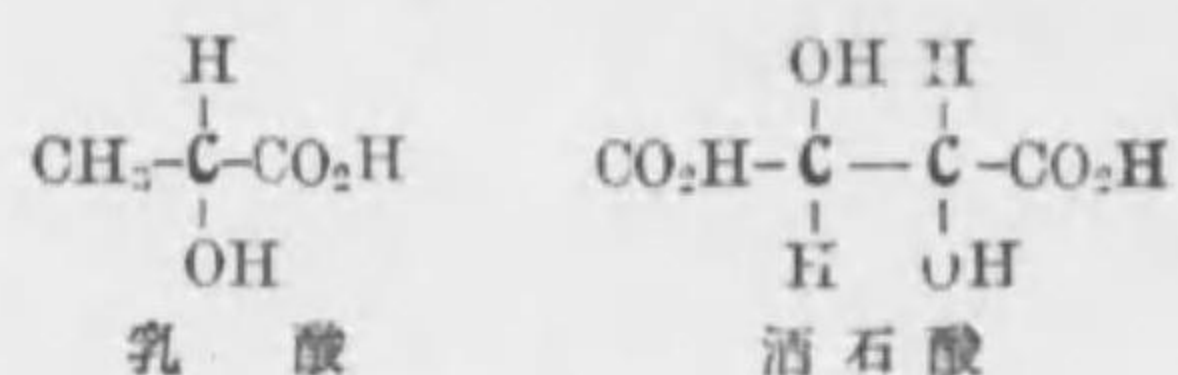
偏光線を或液體中に通すとその偏光面が或角度だけ右或は左に廻轉せられる。その廻轉した角度を旋光角といふ。物質の旋光角は光線の通過した層の厚さに比例する。光線が通過する層の厚さを l dm. とし、旋光角を α とし、液體の密度を d とすると

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times d}$$

なる式の與へる値をその液體の比旋光といひ、 $[\alpha]$ をその記號とする。比旋光は光線の種類により又温度によつて變るからこれ等をその括弧外に附記する。例へば $[\alpha]_D^{20}$ は20°に於てナトリウム光を用ひたときの比旋光である。

旋光性は或場合にその加成性が認められたけれども殆ど全く構造型である。旋光性に就て深く研究せられたのは有機化合物であつて旋光性を有する炭素化合物は皆 Le Bel 及び van't Hoff の所謂不齊炭素原子を有するものである。不齊

炭素原子とは四價の炭素原子が四種の異なる原子或は原子團と結合してゐるものであつて、例へば次の乳酸及び酒石酸の構造式に於ける肉太のCの如きものはそれである：



旋光性は又この炭素原子に類する不齊原子として存在する窒素、珪素、硫黄、セレン及び錫の化合物に於ても認められた。

磁場旋光 M. Faraday (1846) は透明體は磁氣の作用により旋光性を得ることを発見した。例へば液體を入れた硝子管の周圍に電氣の導線を捲き、それに強い電流を通すとその液



第17圖：— W. H. Perkin
(1838—1907)

體は旋光性を得るのである。その偏光面を廻轉する方向は上記の導線中を陽電氣が流れる方向と同一である(只少數の例外がある)。その旋光度は磁氣の強さに比例することの外は前述の自然旋光の場合と同一である。

この性質は 1882 年以來二十餘年間に W. H. Perkin によつて深く研究せられ構造型及び加成性の關係が種々発見せられた。

演 習 問 題

- (1) アセトンの沸點に於ける密度の概値を求む。
- (2) 22°に於て或液體(M=100)の中に 50l. の空氣を通じ、この空氣はこの液體の蒸氣で飽和して出で去りたるため液體はその重量 5g. を減じた。22°に於けるこの液體の蒸氣壓を求めよ。
- (3) メチルアルコールの沸點 64.7°に於ける蒸發熱は 263 cal. で、氣態に於ける分子量は 32 である。この液は正則液體であるや否やを判断せよ。
- (4) n-ヘキサン(正己烷)の沸點は 63°である。その蒸發熱の概値を求む。
- (5) 15°に於て水の表面張力は 73.5 dyn. である。直径 0.1 mm. の硝子管に昇る高さは何程か。
- (6) ベンゼンは 46°に於て内径 0.1843 mm. の硝子管に 32.12 mm. 昇る。その密度は 0.85 である。ベンゼンの表面張力をダインで求めよ。
- (7) 半径 0.0129 cm. の毛管に於て二硫化炭素を以て次の結果を得た：

温 度	密 度	液の昇つた高さ
19.4	1.264	4.20
46.1	1.223	3.80

重力の加速度を 980.6 として兩温度に於ける表面張力を求め又分子表面エネルギーの温度係数を計算せよ。

- (8) 温度 t に於て水の密度は d_t^4 で、D 線による屈折率は n_D である。これ等の數値から比屈折が温度に關係なきや否やを確めよ。

t	d_t^4	n_D
20°	0.99823	1.3330
40°	0.99224	1.3307
80°	0.97183	1.3230

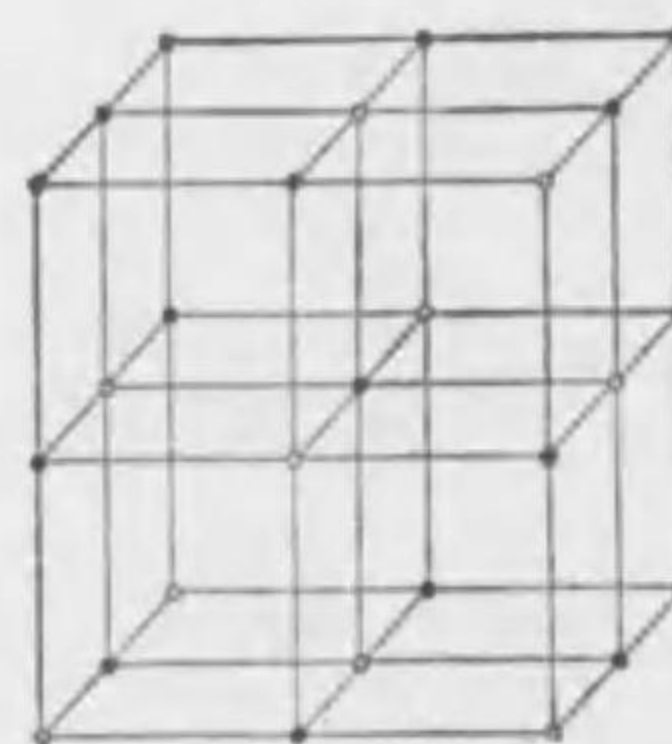
第9章 固 體

固體 固體は液體と同じく温度及び壓力の變化によつてその體積を變ずるものであるが、液體とは異なつてその部分間に滑動する性質なく従つて一定の形狀を保持する。固體は普通に結晶質と無定形質とに區別せられる。

結晶質は石英、明礬等に於て見るが如く普通には平面にて圍まれ、それ等の面相互の間の角度に定まつた規律がある。結晶質は均一な物であるけれどもその任意の一點から異なる方向に屢異なる性質を有するから又有方性の物質といふ。結晶質はそれぞれ一定の融點を有し一定の温度に於て固態から液態に變ずる。

無定形質は硝子に於て見るが如き物で方向によつてその物理的性質を變ずることはない、故に又無方性の物質といふ。これを熱するときは漸次に柔らぎて遂に液體となり、その間に特殊の點が認められない。無定形質は粘度が大きく従つて固態の如くにその形狀を保持する所の液體と見らるべきものである。

結晶質の構造 結晶は平面によつて或規律に従つて圍まれ、明礬の結晶がその溶液中でその面に平行して成長する等の事實からして、分子或は原子は結晶内にそれぞれ規律的に配列せるものであらうと想像せられる。近年X線によつて結晶を研究して結晶内に於ける原子の配列が種々明かに



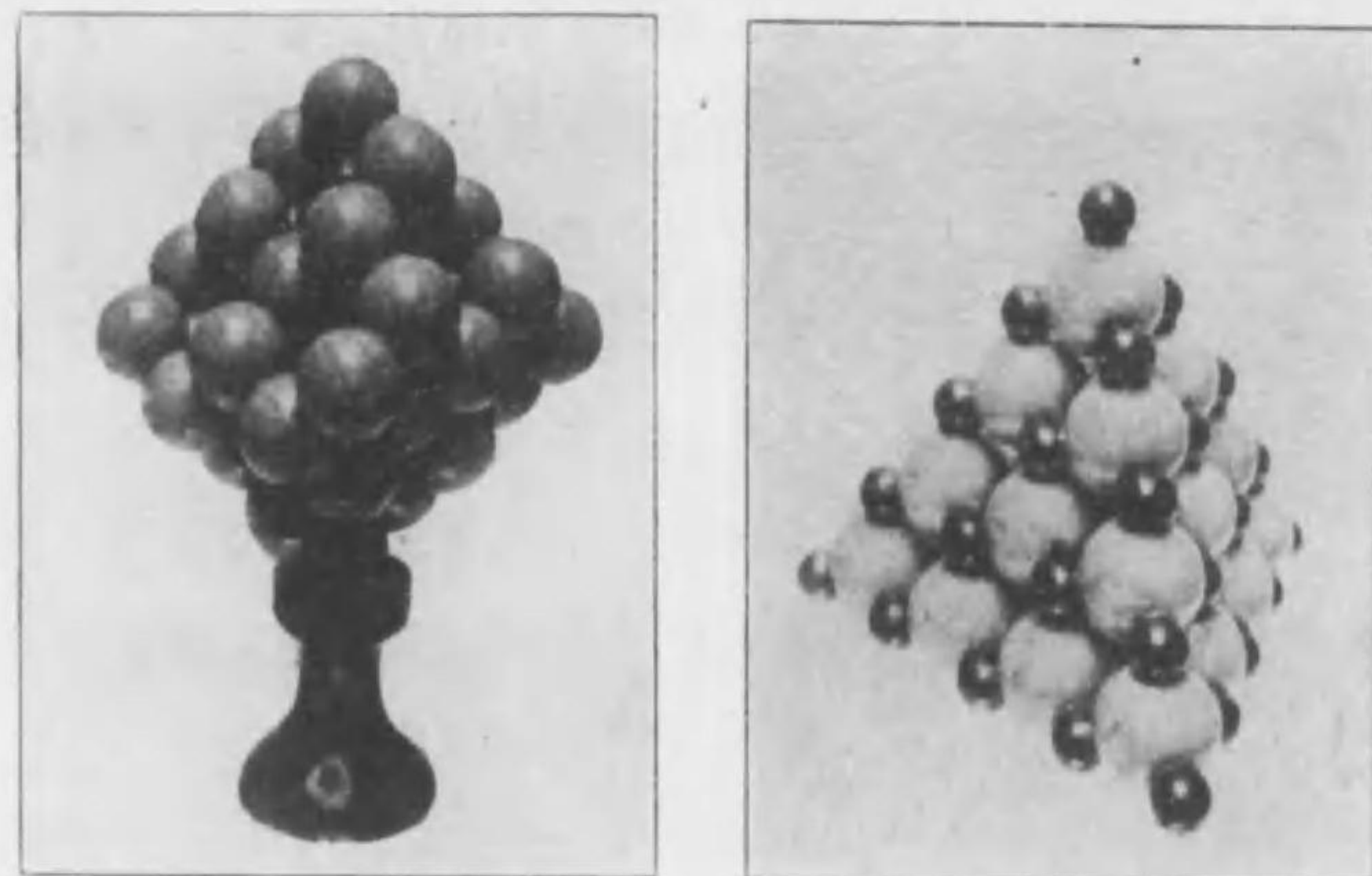
第18圖：— 鹽化ナトリウム結晶の格子

せられた。第18圖は鹽化ナトリウムの結晶内に於けるナトリウム原子及び鹽素原子の配列の關係を示すもので、黒丸はナトリウム原子の中心點を、又白丸は鹽素原子の中心點を示すものである、而して兩種原子はかやうな關係で無限に連續するのであつて兩種原子一個づつで分子

を構成してゐるといふやうなことがない。これ等兩種の原子の中心間の距離は 2.81×10^{-8} cm. と發見された、而してこれ原子の大いさと同程度であるから鹽化ナトリウムの結晶に於て兩種原子は甚だ密に接近してゐることがわかる。第18圖に示したやうな構造を空間格子といふ、而して空間格子には種々の種類がある。第19圖は結晶模型の例である。

融點及び熔融熱 結晶質を熱すると或一定の温度に於て熔融する、而して固態の物が残つてゐる間は熱を加へてもその温度を變ずることはない。この温度をその融點といふ。既に全體が熔融した後にこれを漸次冷却せしめると融點に於て結晶を生じ始めるが、然し融點以下に降つても屢結晶を析出しないことがある。この現象を過冷といふ。過冷の液體はこれにその固體の一片を加へると結晶し始め温度

¹⁾ この場合に於ては原子は電荷を有しイオンとなつてゐるのである。後章に於て尙説明するであらう。



金 剛 石

閃 亜 鉛 鏡

第19圖:— 結晶模型

は昇つて融點に至るものである。

固体が熔融するときは熱を吸収する。その1g.に就ての熱量を熔融熱といふ。第20表に於て融點及び熔融熱の例を示す。

第20表 融點及び熔融熱

物 質	融 點	熔 融 熱
銀	960°	2.4 cal.
鹽化ナトリウム	804	123.5
醋 酸	16.6	44.7
ベンゼン	5.4	30.3
水	0.0	79.7

物質が液態から氣態に變るときにはその體積を大いに増加するが故に、液體の沸點は壓力の増加と共に昇ることは甚

だ著しいが、固態から液態に變るときにはその體積を變ずることが微少であるから壓力の變化が融點に及ぼす影響は微少である。多くの場合に於ては固体が熔融するとき少しくその體積を増加し、而して壓力の増加によつて融點は昇るのである。例へば硝酸アムモニウムの融點は1 atm.の下で169.6°であるが1000 atm.の下で203°となる。かやうな甚大の壓力變化に於ては融點も大いに變ずる。氷其の他少數の物は熔融するとき少しくその體積を減少し、而して壓力の増加によつて融點は降るのである。例へば氷の融點は16.8 atm.の下で-0.129°となり、590 atm.の下で-5.0°となる。

單體の融點は原子番號の進むに隨つて原子容の如くに週期的に高低する。有機化合物の或同族列に就ては分子量の増加に伴ふ融點の變化に或規律が発見された。

比熱 結晶内の分子は靜止しないでその一定の位置を中心に振動しつゝあるとせねばならないのである。第6章に於て、氣體の1モルの溫度 T に於ける運動エネルギーは $\frac{3}{2}RT$ であつて、而して R は約 2 cal. であるからこれは $3T$ cal. なることを見た。金屬の分子の一原子より成る物に於てはその1グラム原子の運動エネルギーも $3T$ cal. であるとなすことができるであらう。振動する原子は周圍の原子の引力の結果として位置エネルギーをもつてゐる、而してこの位置エネルギーの平均値は運動エネルギーの平均値に等しかるべきことは理論の教へる所である。故に金屬の如き物の1グ

ラム原子が有する全エネルギーは $6T \text{ cal}$ であつてその温度を 1° 昇すに要する熱量は 6 cal . と推定される。

P. L. Dulong 及び A. T. Petit は固態の単體の比熱にその原子量を乗じたものは略恆数であることを発見し、而してこれを原子熱と名づけた。この事實を **ヂューロン-プチーの定律** といふ。原子熱の平均は約 6.3 であつて理論数とよく一致してゐることを見るのである。

第21表 原子熱

單體	原子量	比熱	原子熱	單體	原子量	比熱	原子熱
ナトリウム	23.00	0.29	6.7	銅	63.57	0.0936	5.9
マグネシウム	24.32	0.246	6.0	亜鉛	65.37	0.0931	6.1
アルミニウム	26.97	0.215	5.8	銀	107.88	0.0559	6.0
鐵	55.84	0.108	6.5	白金	195.23	0.032	6.2
ニッケル	58.68	0.0936	6.3	金	197.2	0.0316	6.2

固體の比熱は温度によつて變るから原子熱の 6.3 といふも只近似的のものと知らねばならぬ。炭素、珪素などは温度によつてその比熱を大いに變ずることとその原子熱の比較的に小さいことを以て著名のものである。例へば金剛石では

温度	-50°	$+10^\circ$	140°	600°	1000°
原子熱	0.76	1.3	2.7	5.4	5.5

即ち低温度に於ては原子熱は甚だ小さいが温度が昇るに随つて急激に増加し高温度に於て 6 に接近する。他の單體を以ても多少同様な關係がある。例へば銅をとれば室温に於けるその原子熱は 5.9 なれども -100° に於ては 5.0 となり、

-185° に於ては 3.4 となる。

固態化合物の比熱に就て加成的の關係が発見された。その分子量と比熱との積を分子熱といふ、而してこれはその成分元素の原子熱から加成的である。H. Kopp によれば多くの元素の原子熱は 6.4 とおくべく、而して次の元素は特に小さい原子熱を有するのである。

$$S = 5.4, P = 5.4, F = 5.0, O = 4.0,$$

$$Si = 3.8, B = 2.7, H = 2.3, C = 1.8.$$

これ等の原子熱を用ひて化合物の分子熱を計算することができる、而してそれからその比熱の概値が知られる。

同形の定律 物質の組成とその結晶形との間の關係に



第20圖:— E. Mitscherlich
(1794—1863)

就て E. Mitscherlich (1819) は同形の定律と稱へられる關係を発見した。これによれば同一の型式の化學式の物質は同一の結晶形をとるといふのであるが、これには數多の例外がある。又茲に同一の結晶形といふも大體のことで結晶の相當の角度の如きも屢々相近いに過ぎない。第22表に於て同形の一例を擧げる。

ヂューロン-プチーの定律及び同形の定律は舊時は屢々元素

の原子量の決定に利用せられたものである。

第22表 同形の炭酸鹽

物質	化学式	斜方面の角度
方解石	CaCO_3	$105^\circ 8'$
菱苦土	MgCO_3	$107^\circ 10'$
菱マンガン	MnCO_3	$106^\circ 51'$
菱亜鉛	ZnCO_3	$107^\circ 40'$
菱鐵	FeCO_3	$107^\circ 0'$

演習問題

- (1) インヂウムの比熱は 0.0569 で、その當量は 38.27 である。その原子量を求む。
- (2) 重クロム酸カリウムの比熱を原子熱の数値から計算せよ。
- (3) 明礬類は同形である。普通の明礬に於て硫黄の 32.06 に對するアルミニウムの量は 13.485、ガリウム明礬に於ては硫黄の同量に對するガリウムの量は 34.86 である。アルミニウムの原子量からガリウムの原子量を計算せよ。

第10章 溶 體

氣溶體 氣體は總べて均一に混合して溶體を作る。今茲に一定の溫度に於て n 種の氣體があつて、その體積は各 v でその壓力がそれぞれ p_1, p_2, \dots, p_n であるとする。これ等の氣體は相互に化學的に作用しないものである場合を採る。これ等をその一定の溫度に於て混合し、而してその全體積を尙 v ならしめると、その溶體の壓力 p とその成分の壓力との間に次の關係がある：

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n.$$

即ち氣溶體の成分の壓力即ち各成分の分壓はその氣體が單獨にその溶體の體積を占めるときの壓力に等しい。この關係は J. Dalton の分壓の定律として知られてゐる。

この定律も完全氣體の場合に嚴密にあてはまるものであつて實在の氣體の場合には幾分の違反は免れない。A. Leduc (1896) によればこの定律は次の形に於てこれよりもよく實際の場合にあてはまるのである。

氣溶體の體積は各成分氣體がこの氣溶體と同一の溫度及び壓力の下で單獨に存在するときの體積の和に等しい。

溶液 溶液の性質とその成分の性質との間の關係は種種であつて、中にはその成分の性質とその割合とから可なりよく算出し得るものもあるが複雑な關係のものが多い。次に少しくその例を述べる。

體積 化学的に相反応しない二種の液體から溶液を作るとき溶液の體積が成分の體積の和に等しい場合もあるが多くは混和の際に或は膨脹し或は收縮する。

第32表 溶液生成の際の體積の變化

成分	液體	等體積混合の際の變化
プロモベンゼン	クロロベンゼン	0%
プロピオン酸エチル	醋酸エチル	+0.015
二硫化炭素	アセトン	+1.21
エチルベンゼン	トルエン	-0.034
クロロフォルム	アセトン	-0.23

比熱 溶液の比熱とその成分液體の比熱との間の関係はまちまちである。クロロフォルムと二硫化炭素との溶液の比熱はその成分の比熱から殆ど正確に加成的であるが、水とエチルアルコールとの如きは加成的として計算せる比熱は實際の比熱と甚だ大いに異なつてゐる。例へば51.17%のアルコールの比熱は0.911であるがその成分の比熱(アルコールのは0.579)から計算すると次の如く成る:

$$\frac{1.00 \times 48.83 + 0.579 \times 51.17}{100} = 0.785.$$

光線屈折 溶液の比屈折は屢、その成分の比屈折から加成的である。今 n 及び d をそれぞれ溶液の屈折率及び密度とし、 n_1, n_2, \dots, n_n 及び d_1, d_2, \dots, d_n をその成分の屈折率及び密度とすると次の関係がある:

$$100 \frac{n-1}{d} = p_1 \frac{n_1-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2-1}{d_2} + \dots + p_n \frac{n_n-1}{d_n}.$$

茲に p_1, p_2, \dots, p_n は成分の重量百分率である。

この関係は正則液體の場合には認められるが會合する液體の場合にはあてはまらぬ。

旋光 旋光性を有する物質を旋光性のない液體中に溶解した溶液の比旋光は普通次の式で表される:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l \times p \times d}.$$

茲に α は旋光角, d は密度, l は液層の厚さ (dm.), p は溶液中の溶質の重量百分率である。

同一溶質の溶液の旋光性は溶媒によつて著しく影響せられる。例へば d -酒石酸の5g.を100 c.c.の溶液となしたときの比旋光 $[\alpha]_D^{20}$ は溶媒が水なるときは +14.40 であるが、それがエチルアルコールなるときは +3.79 である。又エチルアルコールとベンゼンとの等體積混合物を溶媒とするときのその値は -7.11 である。即ち溶媒によつては右旋性から左旋性にも變るのである。

固溶體 固溶體即ち混晶の物理學的性質とその成分のそれとの間の関係に就ては加成的の場合もないでもないがその多くは複雑な関係のものである。

演習問題

- (1) 水素の1/2モル, 酸素の1/2モル及び窒素の1/3モルを 0° に於て10 l. の空間に於て混合する。各氣體の分壓を求めよ。
- (2) 18.1° に於て二臭化エチレンの密度は2.183, プロピルアルコ

ールの密度は 0.8066 で、而してこのアルコールに於ける二臭化エチレンの $p\%$ の溶液の密度は 0.8608 である。これ等の液體は溶液となるときの體積に變化なしとして p の値を計算せよ。

(3) 前問と同一の温度に於ける屈折率は D 線により二臭化エチレンは 1.5404, プロピル=アルコールは 1.3862 である。前者の 20.95% を含むプロピル=アルコールの密度は 0.9291 である。(a) n 式及び (b) n^2 式によつてこの溶液の屈折率を計算せよ。

(4) アミル=アルコールとエチル=アルコールとの同一温度に於ける屈折率(n)及び密度(d)は次の通りである:

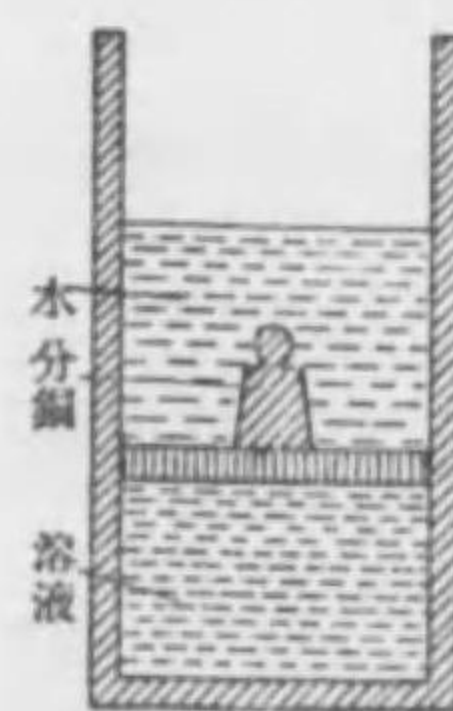
$$\text{アミル=アルコール} \quad n_1 = 1.4057, \quad d_1 = 0.8135,$$

$$\text{エチル=アルコール} \quad n_2 = 1.3606, \quad d_2 = 0.8011.$$

これ等兩液體の混合物で $n = 1.3822$, $d = 0.8065$ のものがある。その成分の割合を求めよ。

第11章 滲透壓

滲透壓 圓壺内の溶液の上に靜かに純溶媒をおくと溶媒は純溶媒の方から溶液の方に彌散し、又溶質は溶液の方から純溶媒の方に彌散し、而してそれ等の彌散は全體が均一な



第21圖:—滲透壓

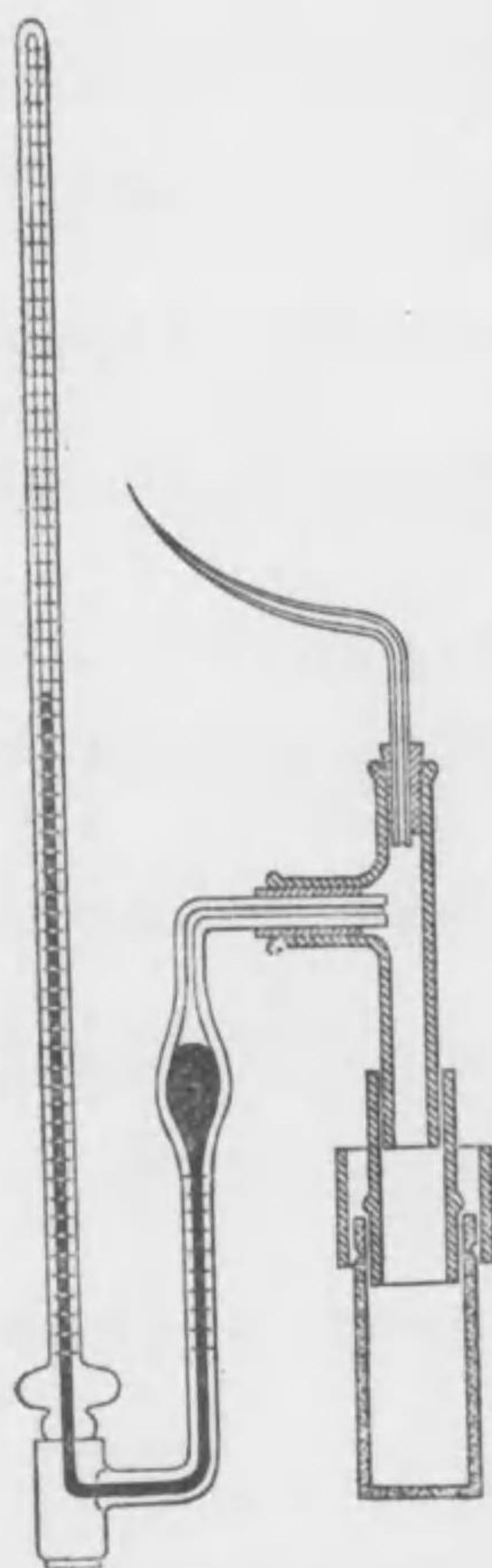
溶液となるまで止まない。今純溶媒と溶液とを直接に相接せしめないで半透性のピストンを隔てて相接せしめる。

半透性とは溶媒を通過せしめるけれども溶質を通過せしめない性質である。

然るときは純溶媒側から半透性のピストンを通つて溶媒は溶液中に滲入する

が溶質はピストンを通つて上に出ることはできない。純溶媒側からこれが溶液中に滲入するときはピストンは漸次押し上げられる。純溶媒側からのこの滲入を防止せんがためにはピストンの上に壓力を加へてその押し上げられることを防止せねばならぬ、而して正にこれを防止するに必要な壓力をその溶液の滲透壓といふ。

半透性の物は天然にも産し又人工でもできる。豚の膀胱、コロチオン膜、硫酸紙など半透性をもつてゐる。M. Traube (1867) が發見したフェロシアン化銅の膜は砂糖水から砂糖を完全に通さない半透性の物で溶液の滲透壓の研究に廣く用ひられた。



第22圖:— 滲透壓測定装置

植物學者の W. Pfeffer はフ・ロ・シアン化銅の膜を利用して溶液の滲透壓を測定した。フ・ロ・シアン化カリウムの溶液と硫酸銅の溶液とを接せしめるとそこにフ・ロ・シアン化銅の膜ができるがそれは強い壓力に耐へるやうなものでない。そこで素焼圓壺の素地の中の空氣を完全に水で置換したものの中にフ・ロ・シアン化カリウム溶液を入れて硫酸銅溶液の中に浸し素地の中に於て兩溶液を相接せしめ素地を框としてフ・ロ・シアン化銅の膜を生ぜしめた。第22圖は Pfeffer が用ひた装置の略圖である。半透性の壁の圓壺内に問題の溶液を充たし、接続管でこれを壓力計につなぎ、その圓壺を恆溫の水中に浸し圓壺内に水の滲入することによつて壓力計の水銀が昇る高

さを讀んでその溶液の滲透壓を測つた。その後なほ強い壓力に耐へる良好な装置が考案せられ滲透壓が大いに精密に

測定せられた。

滲透壓の諸定律 Pfeffer の蔗糖溶液の滲透壓の測定後 J. H. van't Hoff はその結果を利用して滲透壓と氣體壓との間の類似の點を明かにして溶液の理論を提出し化學の進歩に多大の貢獻をなしたのである。今茲にその説明には Pfeffer 以後の尙精密な研究結果を利用する。

濃度と滲透壓 稀薄溶液の滲透壓はその濃度に比例する。従つて溶質の一定量を含む溶液の體積と滲透壓との積は恆數である。第24表の Berkeley 及び Hartley の實驗結果はこれを明かにする。



第23圖:— J. H. van't Hoff (1852—1911)

第24表 蔗糖溶液の0°に於ける滲透壓

濃度 (c)	滲透壓 (P)	P/c	蔗糖の1モルを含む溶液の體積 (V)	PV
2.02 g./l.	0.134 atm.	0.066	169.3 l.	22.7
10.0	0.66	0.066	34.2	22.6
20.0	1.32	0.066	17.1	22.6
45.0	2.97	0.066	7.60	22.6
93.76	6.18	0.066	3.65	22.5

この表から溶質の1モルが充たす體積(溶液として)とその溶液の滲透壓との積は一定の溫度に於ては一つの恆數であ

ることを見る。これ氣體に就て氣體壓のボイルの定律が溶液の滲透壓にもそのまま適用し得ることを示すものである。

滲透壓と温度 van't Hoff は熱力学の原理を應用して稀薄溶液の滲透壓はその絶対温度に比例すべきことを明かにした。この關係は氣體に就てのゲーリュサックの定律も亦溶液の滲透壓に適用し得ることを示すものである。第25表は水1000g. 中に0.2モルの蔗糖を含む溶液に就て温度と滲透壓との關係を示すものである。

第25表 滲透壓と温度

温度	絶対温度 (T)	滲透壓 (P)	P/T
0°C.	273	4.723 atm.	0.01730
10	283	4.893	0.01733
20	293	5.064	0.01728
25	293	5.148	0.01728

稀薄溶液の恒數 稀薄溶液の滲透壓はその溶液の濃度に比例し又絶対温度に比例することを見た。故に氣體の場合に於けるが如く次の關係が成立せねばならぬ:

$$PV = R'T.$$

茲に P は滲透壓, V は溶質の 1 モルを含む溶液の體積, R' は氣體方程式の R に相當する恒數である。リットルを體積の單位とし、氣壓を壓力の單位とすると R の値は 0.08207 となつた。第24表の最後の行に於て 0° に於て溶質 1 モルに就て PV = 22.6 を得たから

$$R' = \frac{PV}{T} = \frac{22.6}{273} = 0.0828$$

となる。R = 0.08207 は完全氣體の場合の恒數であるから實際の溶液に就て得た 0.0828 は同一種の恒數と看做し得るであらう。故に次の如く結論し得る:

稀薄溶液の滲透壓は溶質が氣體となつて同一の温度でこの溶液と同一の體積を充たすときの氣體壓に等しい。

従つて同一の温度に於て同一の滲透壓を有する溶液はその同一體積中に溶質分子の同一數を有するのである。

即ちアヴ・ガドロの理論は又稀薄溶液にも適用し得るのであつてこれをファントホッフの定律といふ。

濃厚溶液の滲透壓 氣體に就て高壓の下では pv なる積は壓力の増すに随つて益々大きくなることを見たが溶液の滲透壓に就ても同様の關係を見るのである。第26表は Lotz 及び Frazer (1921) の研究結果から得たものである

第26表 濃厚な蔗糖溶液の滲透壓 (30°C)

濃度		滲透壓 P atm.	蔗糖 1 モルを含む體積		PV	PV'
溶液 1 l. 中のモル數 c	水 1000 g. 中のモル數 c'		溶液の $\frac{1}{c} = V$	水の $\frac{1}{c'} = V'$		
1.398	1.943	57.5	0.715	0.503	41.1	28.9
1.770	2.865	90.4	0.565	0.349	51.1	31.6
2.047	3.684	129.5	0.488	0.271	63.3	35.1
2.285	4.426	169.1	0.438	0.221	74.0	37.3
2.456	5.251	206.1	0.407	0.190	83.9	39.2

溶液の體積を採らないでその中の純溶媒の體積を採るならば PF の値の變化は餘程少なくなるが併しなほ甚だ大きいのである。

演習問題

- (1) 或蔗糖溶液の 32° に於ける滲透壓は 54.4 mm. である。 14.2° に於けるその滲透壓は如何。
- (2) 水の或量中に蔗糖の 10 g. を含む溶液の滲透壓が 200 mm ならば同體積中にその 13.5 g. を含む溶液の滲透壓は如何。
- (3) 水 100 c.c. に尿素の 0.184 g. を溶解した溶液の滲透壓は 30° に於て 560 mm. である。尿素の分子量を計算せよ。
- (4) 21.8° に於て 1 l. に蔗糖の 68.4 g. を含む溶液の滲透壓が 4.81 atm. ならばこの數値から恆數 R の値を計算せよ。
- (5) 24° に於て或蔗糖溶液の滲透壓は 2.51 atm. である。その溶液の濃度 (1 l. 中のモル數) を求めよ。

第12章 溶質の分子量

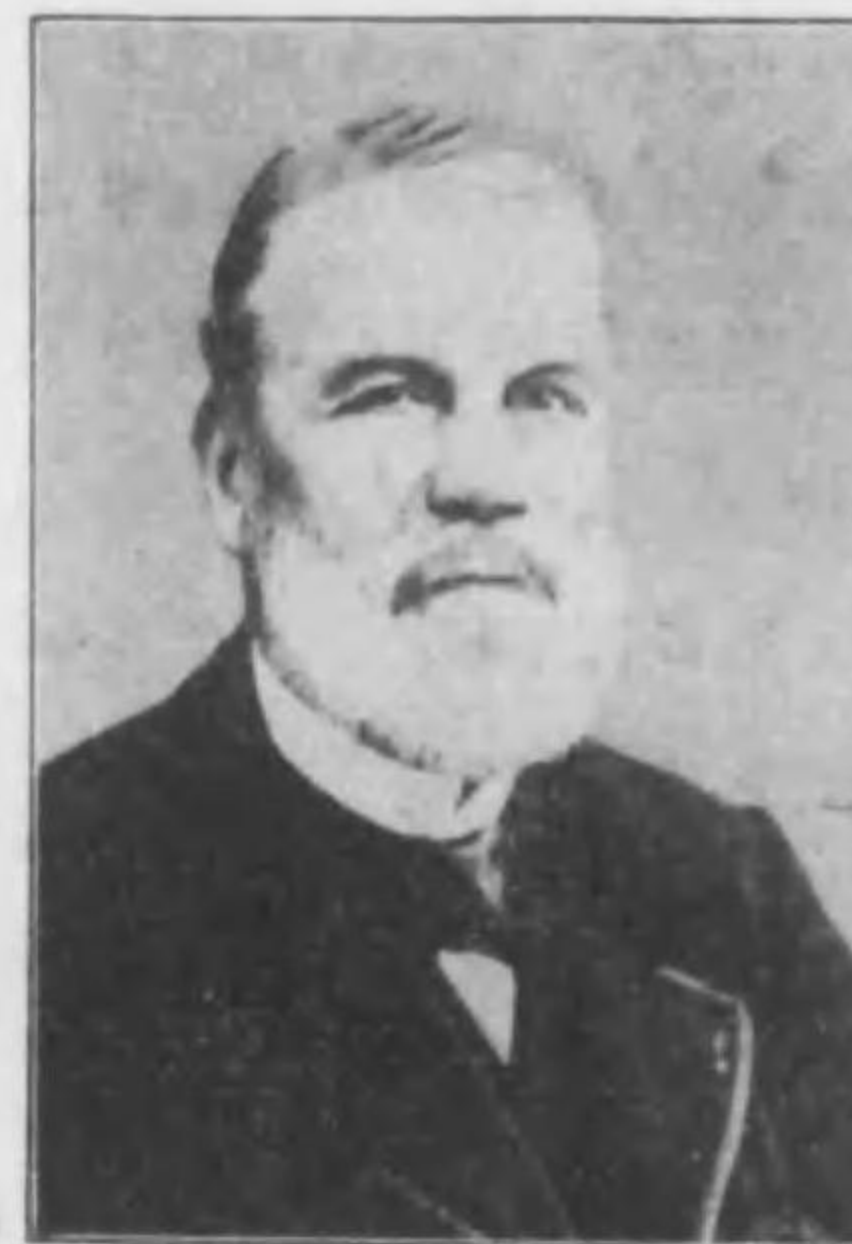
滲透壓 前章に於て説いたファントホッフの定律によつて溶質の分子量を定め得べきことは明かであるが滲透壓の測定は實驗上に種々の困難があるので溶液の滲透壓と密接な關係ある溶液の他の種々の性質がその目的に用ひられる。

蒸氣壓の降下 液體の蒸氣壓とそれに不揮發性の物質を溶解した溶液の蒸氣壓との間の差に就て F. M. Raoult (1886) は簡単な關係を發見した。或一定の溫度に於ける溶媒の蒸氣壓を p とし、これに或物質を少しく溶解した稀薄溶液のその溫度に於ける蒸氣壓を p' とすると同一の溶液では

$$\frac{p-p'}{p}$$

なる式の値は溫度に關係なく恆數である。この式の値を蒸氣壓の比較降下といふ。

溶媒 100 g. 中に溶質 (分子量, m) の $g \text{ g.}$ を溶解した稀薄溶液では



第24圖:— F. Raoult
(1830—1901)



$$\frac{p-p'}{p} \cdot \frac{m}{g} = K$$

なる式の K は溶液の濃度にも溶質の何たるにも関係しない恒数である。 g/m は溶媒 100 g. 中に溶解した溶質のモル数であるから蒸気圧の比較降下は溶媒の一定量中なる溶質のモル数に比例するものであることを示すものである。而してこの恒数はこの溶媒 100 g. 中に溶質 1 モルが存在するときの蒸気圧の比較降下に相当するからこれを蒸気圧の分子降下といふ。

今第 27 表に於てエチル・エーテルを溶媒とした例を採つてこれを説明する。

第 27 表 エーテルを溶媒とする溶液の蒸気圧の分子降下

溶 質	溶質の分子量	K
シアン酸	43	0.70
ベンザルデヒド	106	0.72
安息酸	122	0.71
サリチル酸メチル	152	0.71
エチル水銀	258	0.69

即ち溶質の分子量に大きな差異があつても K の値数恒はと見られ得るのである。

Raoult は又溶液の蒸気圧の分子降下はその溶媒の分子量に比例することを見た。第 28 表はこれを説明する。

K/M の値は略一定なることを見るのである。今稀薄溶液に於ては $K/M = 0.01$ と看做し得るものとして一般の関係を

第 28 表 種々の溶媒の溶液の蒸気圧の分子降下

溶 媒	溶媒の分子量 (M)	蒸気圧の分子降下 (K)	K/M
水	18	0.185	0.0102
アセトン	58	0.59	0.0101
エチル・エーテル	74	0.71	0.0096
ベンゼン	78	0.83	0.0106
クロロフォルム	119.5	1.30	0.0109
四塩化炭素	154	1.62	0.0105

求める。

溶液に於て溶媒の N モル中に溶質の n モルが存在するものとする

$$\frac{g}{m} = n, \quad \frac{100}{M} = N,$$

故に

$$\frac{p-p'}{p} \cdot \frac{m}{g} \cdot \frac{1}{M} = \frac{p-p'}{p} \cdot \frac{N}{n} \cdot \frac{1}{100} = 0.01$$

$$\therefore \frac{p-p'}{p} = \frac{n}{N}.$$

即ち蒸気圧の比較降下は溶質の分子数が溶媒の分子数に於ける比に等しいのである。

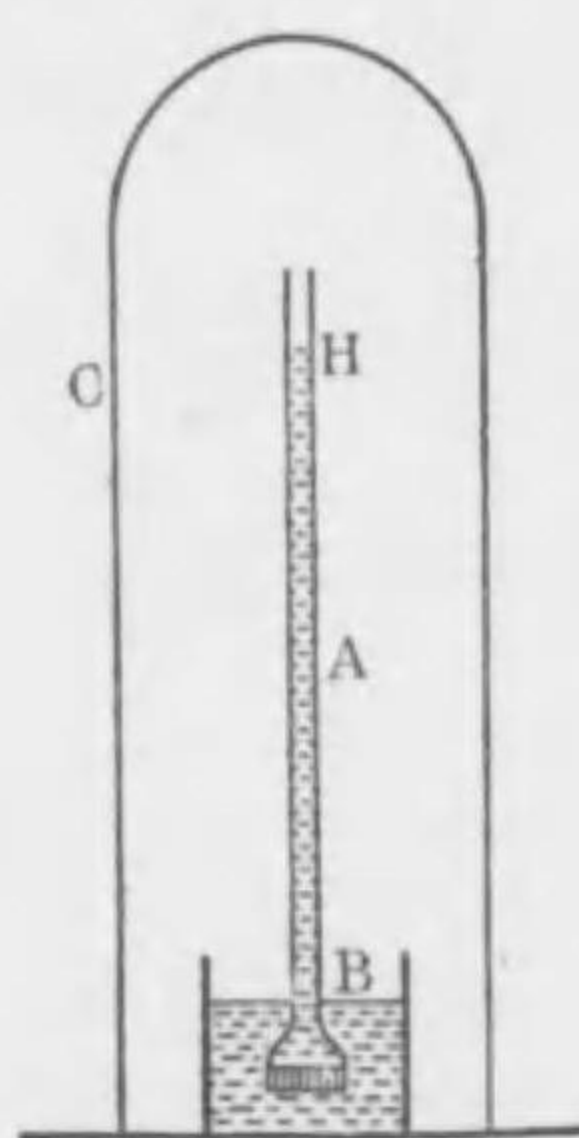
この式に於て $n = N$ と置くと $p' = 0$ となる、即ち溶媒と溶質と同モル数なるときその溶液の蒸気圧は 0 となるといふことで、これは事實上あり得べからざることである。そこで Raoult はこれを次の如く変更した：

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n}{N+n}.$$

即ち溶液の蒸気圧の比較降下は溶質の分子数が溶液の総分子数に於ける比に等しい。これをラウルの蒸気圧の比較降下の定律といふ。甚だ稀薄な溶液に於ては n は N に對して無視し得るからその場合には簡単な方の式となる。

この關係に基づいて溶液の蒸気圧の測定から溶質の分子量を定めることができる。

蒸気圧と滲透壓との關係 van't Hoff はラウルの定律を熱力学の應用によつて滲透壓の理論から誘導したが茲には S. Arrhenius に倣つて簡単な方法でその關係を求める。



第 25 圖:—
滲透壓と蒸氣

第 25 圖に於て A は半透性の底を有する圓錐でこれに稀薄溶液を入れ圖の如く純溶媒中に浸し全體を硝子鐘で蓋ひその中から空氣を排除して置く。平衡を得たとき溶液は H まで昇りその溶媒面よりの距離を h とする。鐘内に於ける溶媒の蒸気圧は下より上に昇るに随つて減すべく、而して同一なる水平断面に於ける蒸気圧は一様である。H 點に於ける断面の蒸気圧を p' とすればそれはこの溶液の蒸気圧でなくてはならぬ、而して純溶媒面 B に於ける蒸気圧 p と p' との差は h なる高さの蒸氣柱の重量に等しかるべきものである。

溶媒の密度を D とし、而してこの溶液は甚だ稀薄なもので

あるからその密度も亦 D なりとする。 h なる蒸氣柱の平均密度を d とする。この溶液の滲透壓 P は hDg なる水壓と拮抗してゐるものであるから (g は重力の恆數)。

$$P = hDg.$$

又 h なる高さの蒸氣柱の壓力は hdg であつて、これは又その兩端の蒸氣圧の差に等しいから

$$p - p' = hdg.$$

故に

$$p - p' = P \frac{d}{D}.$$

この蒸氣 1 モル (分子量, M) の體積を v とすると $d = \frac{M}{v}$ であるから $pv = RT$ なる完全氣體の式によつて

$$p - p' = \frac{PM}{Dv} = \frac{PpM}{DRT}.$$

$$\therefore \frac{p - p'}{p} = \frac{PM}{DRT}.$$

溶質 n モルを含む溶液の體積を V とすると $PV = nRT$ で溶媒のモル數を N とすると $MN = VD$ であるから

$$P = \frac{nRTD}{MN}.$$

而して P のこの値を上式の式に代入すると

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N}.$$

これ即ち Raoult が稀薄溶液に就て發見した所の關係である

沸點の上昇 溶液の蒸氣圧は溶媒の蒸氣圧よりも低い

から溶液の沸點は溶媒の沸點よりも高かるべきことは明らかである。E. Beckmann は溶媒の一定量に種々の溶質のその分子量に比例した量を溶解した溶液の沸點が溶媒の沸點よりも高いこと即ち溶液の沸點の上昇は皆同一であることを發見した。今溶媒 100 g. 中に溶質の g g. を溶解した溶液の沸點の上昇を ΔT とし、その溶質の分子量を m とすると

$$m \frac{\Delta T}{g} = K$$

の K は同一の溶媒では恒數である。この恒數を沸點の分子上昇といふ。エチル・エーテルを溶媒とした場合の例を挙げる(第29表)。

第29表 エーテルを溶媒とする溶液の沸點の分子上昇

溶質	m	g	ΔT	K
アニリン	93	2.153	0.484	20.91
ヒドロキノン	110	1.913	0.357	20.53
フェネトール	122	5.078	0.877	21.07
樟腦	152	1.76	0.240	20.73
ベンゾフェノン	182	2.700	0.300	20.29

van't Hoff は溶液の理論から沸點の上昇と滲透壓との間の關係を明かにし、而して沸點の分子上昇とその溶媒の蒸發熱との間に次の關係があることを示した:

$$m \frac{\Delta T}{g} = \frac{RT^2}{100l}$$

茲に T は溶媒の沸點の絶對溫度、 l は溶媒の蒸發熱である。氣體恆數の R を 2 cal. と置くときは

$$m \frac{\Delta T}{g} = \frac{0.02T^2}{l}$$

故に溶液の沸點の分子上昇の恒數はその純溶媒の沸點及びその蒸發熱から知ることができるのである。勿論この關係は稀薄溶液の場合であることを忘れてはならぬ。

第30表 溶液の沸點の分子上昇

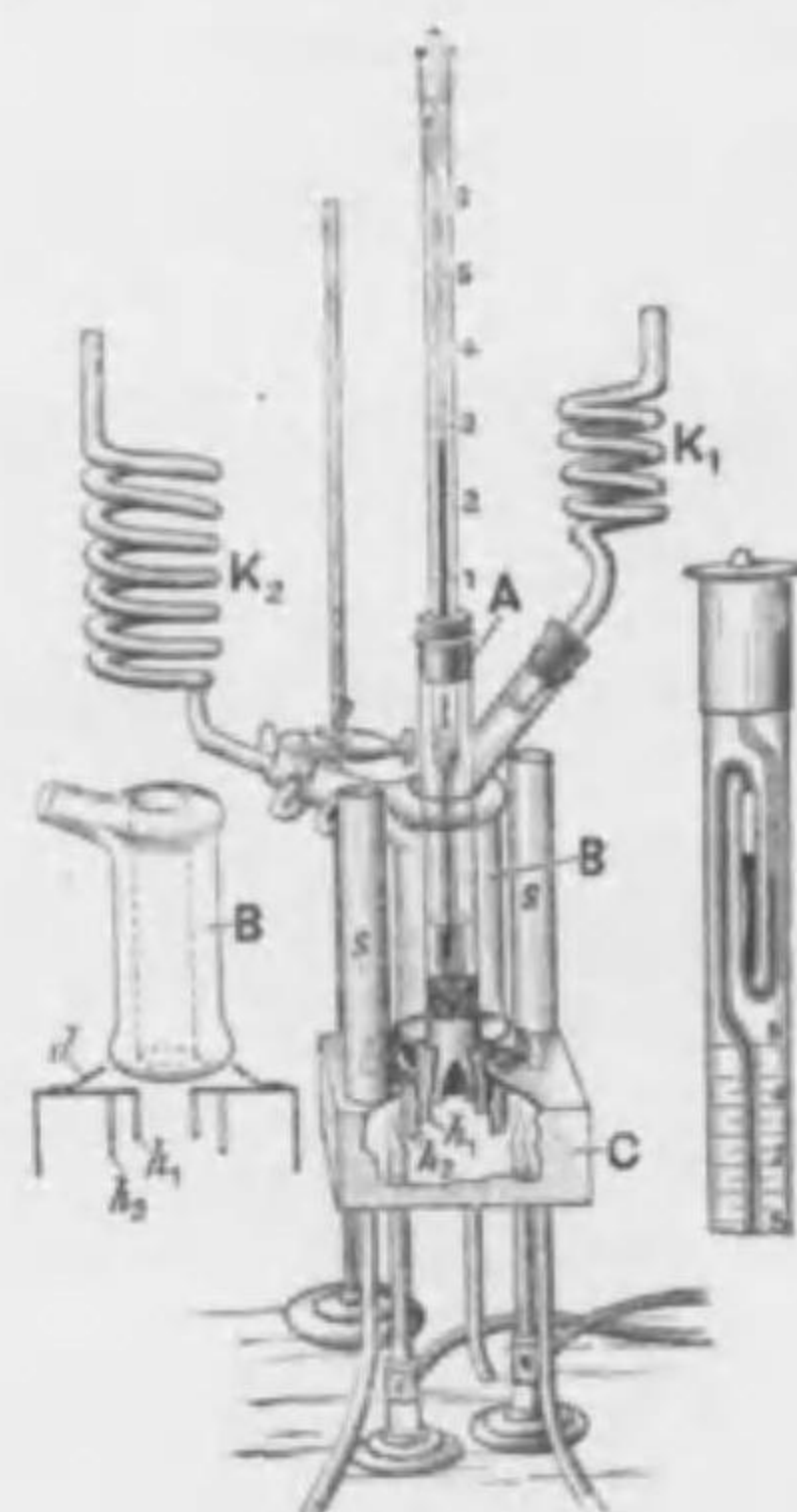
溶媒	沸點 (T)	蒸發熱 (l)	$RT^2/100l$	K (實驗)
水	373.1	539.4	5.1	5.2
エチル・アルコール	351.6	204.2	12.3	11.5
エチル・エーテル	307.6	83.9	22.4	21.1
二硫化炭素	319.4	84.1	24.1	23.7
ベンゼン	352.7	94.3	26.2	25.7
クロロフォルム	334.3	59.0	37.6	38.8

沸點上昇の測定 以上述べて來た關係によつて溶液の沸點を測定して溶質の分子量を定めることができる。沸點上昇の測定は比較的簡單に行はれ得るので分子量の測定に屢用ひられるものであるから、茲にその装置の一種に就て簡單に説明する。第26圖は Beckmann の装置の一種である。

A は底に太く短い白金線を管内に突き出るやうに融着した硝子管で、その白金線を小粒の柘榴石で包み、これに沸點を測定せんと欲する溶液を入れ圖の如くこれに寒暖計及び逆流冷却器を付ける。A の外圍の二重壁の硝子管 B には溶媒を入れこれにも亦逆流冷却器を付ける。全體を石綿板で作つた臺の上に載せ、その下方から主として外管を熱して内外兩管の液體を沸騰せしめるものである。

物質の分子量を沸点法で定めんには先づAに一定量の純溶媒を入れてその沸点を定め次にその中に溶質の一定量を加へて更にその沸点を定めるのである。

この測定に於ては溶媒と溶液との間の沸点の僅少の差を定めるのであるから Beckmann の考案せるベックマン温度計



第26圖：— 沸点法の装置及びベックマン温度計

が用ひられる。この温度計の普通のもの測定範囲は5°許であつて各度を100分しその各1/10をレンズで観測するから1°の1/1000まで読み得るのである。この温度計の特徴はその毛管の上端に圖中に別に示してあるやうな水銀溜があつて、下端の普通の水銀溜の水銀の一部分を茲に移して温度計に必要な水銀の量を加減し、高低任意の温度の前後に於て些少なる温度の變化を測

るのである。

氷點の降下 溶液の氷點即ち溶液から溶媒が結晶して析出する温度は純溶媒の氷點よりも低いことは周知の事實であるが、Raoult (1882) はこれに就て簡単な關係を發見した、即ち一定量の溶媒の中に種々の物質のその分子量に比例する量を單獨に溶解すると、その溶液の氷點と純溶媒の氷點との

差即ち氷點の降下は一定不變である、而してその恆數は溶質のモル數に比例する。

m を溶質の分子量として、溶媒 100g. 中に溶解したその量を g g. とし、氷點の降下を ΔT とすると

$$m \frac{\Delta T}{g} = K$$

の K は溶質の何たるに關係なき恆數で、これを氷點の分子降下といふ。

この實驗的に發見した關係を van't Hoff は溶液の滲透壓の理論から誘導し、而して次の關係があることを明かにした：

$$m \frac{\Delta T}{g} = \frac{RT^2}{100r}$$

茲に r は溶媒の熔融熱、 T はその融點の絶對温度であつて沸点上昇の場合と全く同一性質の式である。これによつて溶液の氷點の分子降下は溶媒の融點とその熔融熱とによつて定まるものであることが分る。

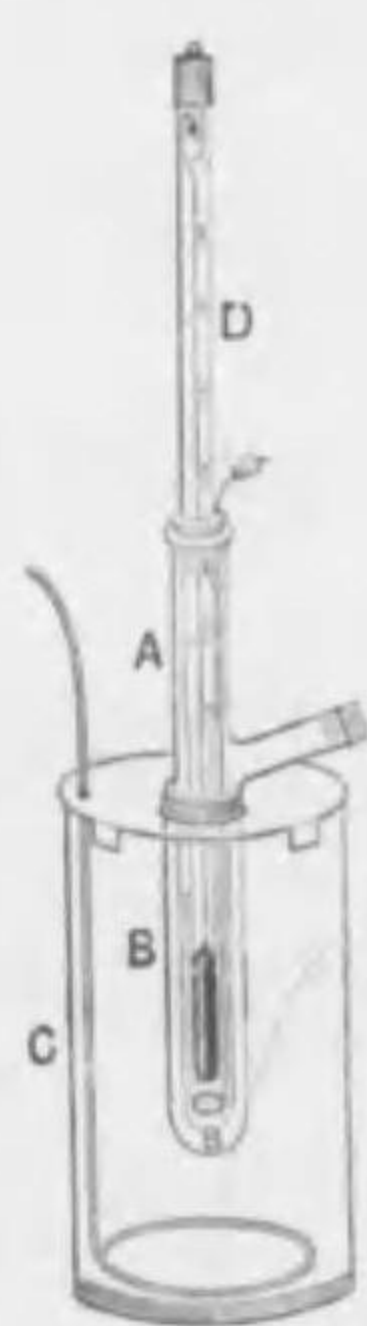
第31表 溶液の氷點の分子降下

溶 媒	氷 點 (T)	熔融熱 (r)	$RT^2/100r$	K (實驗)
水	273.1	79.7	18.7	18.5
醋 酸	289.7	44.8	37.5	38.8
ベ ン ゼ ン	278.6	30.3	51.2	50.0
ニトロベンゼン	278.8	22.5	60.1	70.7

氷點降下の測定 溶液の氷點降下の測定も比較的簡單に行ひ得るから溶質の分子量の測定に屢用ひられる。今そ

の装置の一つに就て略述する(第27圖参照).

側管を有する大きな試験管様の硝子管 A に一定量の溶媒を入れ、これにベックマン温度計及び白金製の攪拌器を具へ、



第27圖:—
氷點法の装置

而してこの A 管を更に稍大きな試験管 B 中に入れ、これを大きな硝子圓壺 C 中に掛け、C の中にはその温度を溶媒の氷點以下 2° 乃至 5° に保つに便宜な物を入れる。A 内の攪拌器を上下に動かして先づ純溶媒の氷點を定め、次に測管から溶質を加へてその溶液を作り更にその氷點を定めるのである。

溶質の分子量 本章に於て以上述べて来た溶液の簡単な諸定律は何れも非常に稀薄な溶液に於て初めて精密に成立するものであるから、普通に分子量測定に用ひる溶液を以ては精密な分子量を直接に得ることは期待すべきでないことは明かである。併しながら物質の正確な實驗式がその分析結果から得られる場合に於ては溶液の性質からその概値を得てその精密な分子量を定め得るのである。

會合分子 或溶媒を用ひて溶質の分子量を測定するとその化學式から期待するよりも著しく大きな分子量を發見することがある。これは溶媒の性質から會合分子を成立せしめるのであつて分子量測定の目的には不適當であるから、氷點法及び沸點法で分子量を測定せんと欲するときには溶媒

の選擇に注意せねばならぬ。普通の溶媒では氷點法には水、醋酸など、又は沸點法にはエチル・アルコール、アセトンなどが適當なものである。水酸基を有する有機化合物はベンゼンその他種々の溶媒に於て會合分子を生ずることは著名である。水酸基をもたない有機化合物に對してはベンゼンは兩法共に適當な溶媒である。第32表は會合分子の生ずる例を示す。

第32表 ベンゼン溶液に於ける醋酸の分子量



重量百分率	氷點降下	分子量
0.465	0.208°	110
1.195	0.510	115
2.321	0.970	117
4.470	1.790	122
8.159	3.105	129

解離分子 鹽類、強酸及び強鹽基は稀薄水溶液に於てはその化學式より期待するものよりも著しく小さい分子量を與へるのである。第33表にその一例を擧げる。

第33表 水溶液に於ける鹽化ナトリウムの分子量



重量百分率	氷點降下	分子量
0.117	0.424°	30.3
0.194	0.687	31.3
0.324	1.135	31.4
0.539	1.894	31.6

この現象は分子がイオンに解離することによつて説明せられる。而してこの解離に就ては次章に於て委しく説くであらう。

演習問題

(1) 水の蒸気圧は 25° に於て 23.55 mm. である。水 100 g. 中に尿素の 6 g. を含む溶液の同温度に於ける蒸気圧は何程か。

(2) エーテルの 100 g. にアニリンの 10.442 g. を溶解して蒸気圧は 229.6 mm. から 210.8 mm. に減じたといふ。エーテル溶液に於けるアニリンの分子量を求めよ。

(3) 二硫化炭素の 54.65 g. に黄燐 1.4475 g. を溶解した溶液の沸點の上昇は 0.486° である。二硫化炭素溶液に於ける燐の分子量は如何。二硫化炭素の沸點の分子上昇はその 1000 g. に就て 2.37° である。

(4) アセトン(沸點, 56.1°)の 32.08 g. に樟腦(分子量, 152) 0.7269 g. を含む溶液の沸點は 56.35° である。アセトンの 100 g. に就ての沸點の分子上昇及びその蒸發熱を求めよ。

(5) 醋酸の 100 g. にアセトンの 0.502 g. の溶液の氷點降下は 0.339° である。醋酸の氷點分子降下を計算せよ。

(6) 或物質の 2.167 及び 2.833 g. を各々ベンゼンの 100 g. に別々に溶解した。氷點降下はそれぞれ 0.348° 及び 0.452° であつた。この物質の分子量を求めよ。($K = 50.0$)。

(7) ベンゼンの 10 g. にフォルムアニリドの a g. を溶解して生ずる溶液の氷點降下 ΔT は

a	0.1255	0.3815	0.7439	1.197
ΔT	0.420°	0.920°	1.360°	1.747°

これ等の實驗數から溶質の状態及びその濃度によるその變化に就て論ぜよ。

第13章 電離 電解傳導

電氣の傳導 電氣を傳導する物を第一種及び第二種に大別する。第一種の導體は電氣を傳導する際にその物に物質の移動の認められないもので、金屬類、黒鉛、二酸化鉛など比較的少數の物質がこれに屬する。第二種の導體は電氣を傳導するときその物に物質の移動を生ずるもので、それに二個の第一種の導體を觸れしめそれ等の間に電流を通ずるときは兩種の導體が接する所に於て化學變化を認めしめるものである。酸鹽基鹽などの熔融物水溶液などこれに屬する

第二種の導體に電氣を通すためこれに接觸せしめる第一種の導體を電極といふ、而して陽電氣の入るとなされる方の

電極を陽極、その出るとなされる方の電極を陰極といふ。電極間に電流を通じて第二種の導體に化學變化を生ぜしめることを電解といひ、電解せられる物質を電解質といふ。

ファラデーの定律

M. Faraday は電解の現象を研究して次のファラデーの第一及び第二の定律と稱するものを發見した。



第28圖:— M. Faraday
(1791—1867)

(1) 電解によつて電極に遊離する物質の量は電解質を通過した電氣の量に比例する。

(2) 同一量の電氣の通過によつて電極に遊離する物質の量はその化學當量に比例する。

電氣量の單位をクーロンといひ、電流の單位をアムペアといふ。1クーロンは1アムペアの電流が1秒時間通過したときの電氣量である。1クーロンの電氣が硝酸銀の溶液を通るとき陰極に1.118mg.の銀を遊離する。故に銀の1グラム當量即ち107.88g.を遊離するに要する電氣量は

$$107.88 \div 0.001118 = 96495$$

であつて、而してこの電氣量は總べて電解質の1グラム當量を遊離せしめるに要する電氣量である。これを四捨五入して96500クーロンを取りこれをファラデーと稱し、Fをその記號として用ひる。

電氣量を測定するため電解質溶液からその電氣のために遊離する物質の量を測定する装置をクーロメートル或はヴォルタメートルといふ。これには種々あるが銀クーロメートルが最も正確な結果を與へる。銀クーロメートルは純銀を陽極とし白金を陰極として硝酸銀溶液を電解し白金面に附着する銀の量を測定するのである。

電離説 M. Faraday は電解の際に電解生成物が電極に於てのみ遊離すること及び電解物の當量に一定の電氣量が伴ふことの事實の説明の爲、溶液中の電流は陰電氣を荷ふ粒

子と陽電氣を荷ふ粒子との運動によつて生ずるものならんと考へ、而してこれ等の粒子にイオンなる名稱を與へた。イオンとはギリシヤ語の“私が行く”といふ意味の語である。氏はイオンは電解質に電流が作用して生ずるものと考へたのであつたが、この考には不合理の點があつたので Clausius は溶液中には電流が通る以前に既にイオンが存在せねばならぬことを指摘し、而して電解質は分子衝突の結果として只その一小部分がイオンに變じてゐるのみであると想像した。

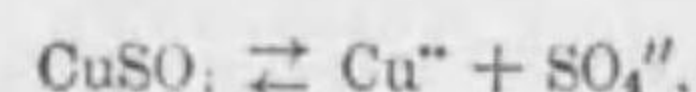
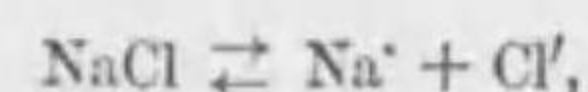


第20圖:— S. Arrhenius
(1859—1927)

電解質溶液の種々の性質を説明せんが爲 S. Arrhenius (1887) は電解質の只一小部分がイオン化してゐるのでなく中性鹽、強酸及び強鹽基の水溶液即ちよく電氣を傳導する溶液に於ては溶質の大部分は既にイオン化して存在し、而して溶液が稀薄となるに随つてそのイオン化は益々増加するものなることの説を提出した。これがアレウスの電離説の要點である。氏は電解質溶液の電氣傳導を研究してその溶液中の分子に活性分子と不活性分子との二種あることを認めねばならぬことを發見し、而してその溶液の滲透壓、氷點降下等の性質から不活性分子と活性分子

との差別は電離しない分子と電離した分子との差別に外ならぬことを觀破し、その電離説に達したのである。

イオンの當量は同一量の電氣を荷ひ、二價のイオンは一價のイオンの二倍の電氣量を荷ふ。陽イオンにはその原子價だけ+を陰イオンにはその原子價だけ-を附する記號もあるが、本書に於ては+の代りに・を、又-の代りに、を用ひる。電離の方程式の例は次の通りである：



電離説の創造に與つて有力であつた溶液の性質の一例を擧げる。

水溶液に於ける電解質の分子量 電解質水溶液に就て稀薄溶液の性質に基づく種々の方法でその分子量を測定するとその化學式に相當するよりも著しく小さい分子量を發見する。Mをその化學式に相當する分子量とし、M₀を水溶液に於けるその分子量とすると M = iM₀ なる關係があつて i は常に 1 より大きく、而して溶液が稀薄となるに随つて増大

第34表 水溶液に於ける鹽化ナトリウムの分子量

NaCl = 58.46

水 100 g. 中のグラム量	氷 點 降 下	M ₀	i
0.682	0.424°	29.8	1.95
1.136	0.687	30.6	1.90
1.893	1.135	30.9	1.86
3.155	1.894	31.0	1.88

するのである。この i をファントホッフの係数といふ。第34表は氷點法による分子量測定の一例である。

溶液が稀薄となるに随つて i が 2 に接近すること即ち電離が完全に近づくことを見るのである。

完全電離説 Arrhenius の不完全電離説は正しくなく、普通の電解質は溶液に於てその濃度に關係なく完全に電離してゐるものであるとの説が數多の學者によつて提出せられた。J. C. Ghosh (1918) 及び Debye 及び Hückel (1923) の説は最も著名であるが茲にこれ等に就て説くことはできぬ。

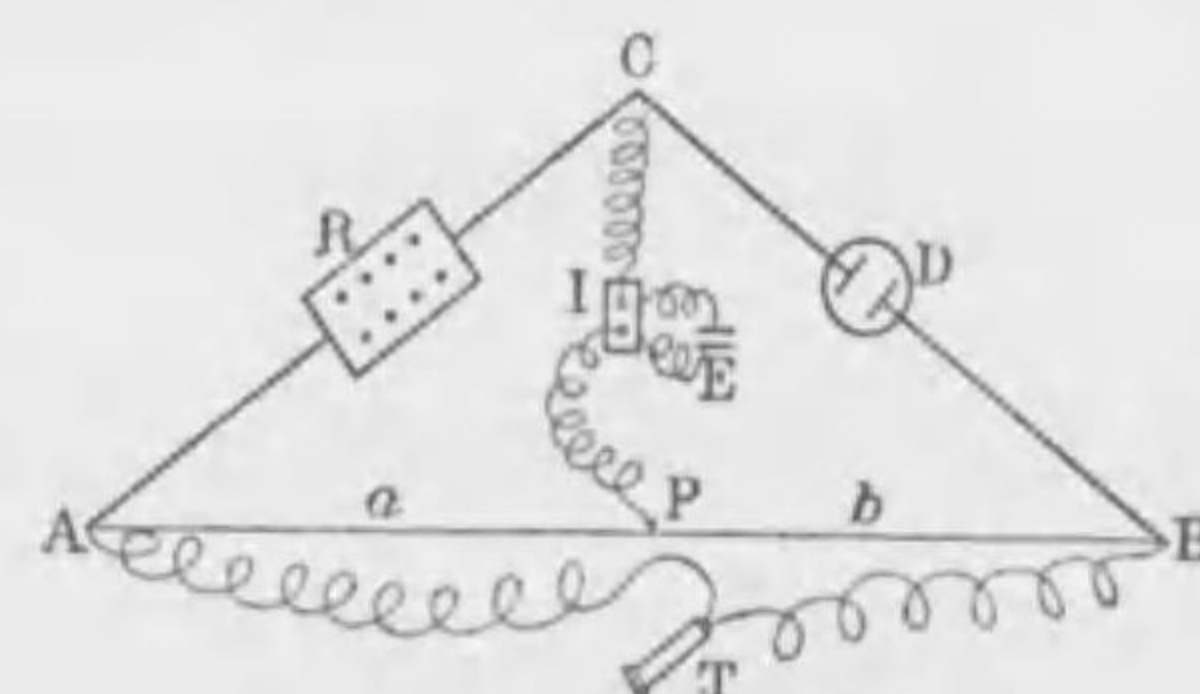
鹽類の如きはその多くは溶液に於てのみならず固態に於ても完全に電離して存在し、例へば鹽化カリウムの如きは固態に於てもカリウム-イオンと鹽素イオンとの集團であつて電氣的中性の分子の集合ではないと考へられるのである。溶液に於て濃度の大小に關係なく完全に電離してゐるものが溶液の濃度の變化によつてファントホッフの係数 i の異なることや、又今直ぐに説く所の溶液の濃度によつて電解傳導度の變ることを如何に説明するかは完全電離説の提出者間にも種々の議論のある所である。

本書に於て講述する範圍に於ては Arrhenius の電離説で説明するに不都合を認めないから、以下この説によつて講述するが完全電離説のあることも知つておかねばならぬ。

電解傳導度 温度 0° に於て長さ 106.3 cm. 斷口 1 mm.^2 の水銀柱の電氣抵抗を抵抗の單位として **オーム** といふ。抵抗

の逆數を傳導度といひ、傳導度の單位としては一邊が 1 cm. の立方體の抵抗が 1 オームなる物の傳導度を取り、これを逆オーム或はモ-といふ。物がこの形體で w オームの抵抗を有するときその傳導度 x は $1/w$ である。この x をその物の比傳導度といふ。同一物質の傳導度はその斷面積に比例しその長さに逆比例する。

傳導度の測定 電解質溶液の傳導度の測定にはホ-ートストーン橋の装置を用ひるが、電流のため溶液



第30圖:— 電解傳導度の測定

内に化學變化の生ずることを避けるため電流としては交番電流を用ひ、電流計の代りに電話の受話器を用ひる。第30圖はその組合せの概要を示す。Eは電池で感應コイル I に交番電流を起さしめる。Rは抵抗箱で任意の大いさの既知の抵抗を有せしめ得るもの、Dは問題の溶液の容器、Tは受話器。ABは細い金屬線を尺度の上に張つたもので感應コイルから來る導線の一つの端をこれに接觸しつゝ滑動せしめる。

圖の如き組合せで、Rの抵抗 W と Dの抵抗 w との比が ABなる線の APなる部分の抵抗 a と BPなる部分の抵抗 b との比に等しいとき、即ち

$$\frac{W}{w} = \frac{a}{b}$$

なるとき ATBなる導線を電流が通らないから受話器を耳に

あててPの接点を移動し又Rの抵抗を加減して、受話器から出る音響を最も低からしめるPの位置を求める。ABは尺度の上に張つた一様な太さの線であるからaとbとの比は單に尺度の読みからわかるのでwが容易く求められる。

問題の溶液を入れる容器の形状は種々であるが第31圖の



第31圖：— 抵抗液容器

如きものが最も普通である。交番電流を用ひても尙幾分か電極に於て生ずる變化を減少するため、電極の白金板面に白金黒を附着せしめてその表面積を非常に大ならしめる。

一種の容器を用ひて溶液の抵抗を測定し、而してその比傳導度を求めるにはその容器に特殊なる恆數の抵抗

容量なるものを定めねばならぬ。それにはその容器に比傳導度の既知の溶液を入れてその抵抗を測定する。比傳導度が κ_0 なる溶液を入れたときの抵抗が w_0 ならばその容器の抵抗容量Cは $w_0 \kappa_0$ である。¹⁾ 今この容器に問題の溶液を入れその抵抗がwなるときはその溶液の比傳導度 κ は

$$\kappa = \frac{C}{w}$$

容器の抵抗容量なる恆數を定めるには通常鹽化カリウムの水溶液を用ひる。そのN/50溶液の比傳導度は σ に於て

¹⁾ κ_0 は w_0 に逆比例するから $\kappa_0 = C/w_0$ で、Cは溶液の形體によつて變るが同一の容器では溶液の何たるに關係のない恆數である。

0.001522で、25°にて0.2768である。

當量傳導度 溶液の傳導度は溶質によるものであるから種々の電解質溶液の傳導度を比較研究するには、その1グラム當量を含む溶液を同一距離の兩電極間に置いたときの傳導度を採るべきものである。溶液の比傳導度は一邊1cm.の立方體の傳導度であるから、それにその1グラム當量を含む溶液の體積(c.c.)を乗じたものは1cm.の距離にある平行せる二個の平面電極間に溶質の1グラム當量を含む溶液を置いたときの傳導度に當る。これを當量傳導度といふ。

今 κ を以て溶液1l.中なる溶質のグラム當量數即ちその規定度とし、 v を溶質の1グラム當量を含む溶液の體積(l.)とし、而して當量傳導度をAで表すと

$$A = \frac{1000\kappa}{v} = 1000 v \kappa$$

第35表 稀釋度と當量傳導度

稀釋度 v	KCl		CH ₃ COOH	
	κ	A	κ	A
1	0.09827	98.27	0.00132	1.32
5	0.02159	107.95	0.000648	3.24
10	0.01126	112.00	0.000460	4.60
50	0.002399	119.95	0.000208	10.4
100	0.001224	122.40	0.000143	14.3
500	0.0002526	126.30	0.0000604	30.2
1000	0.00012737	127.37	0.000041	41
5000	0.00002575	128.75	0.000016	80
10000	0.000012907	129.07	0.0000107	107
∞	—	130.0	—	340

或はグラム當量の代りにその1モルを採ることがある。これを分子傳導度といひ普通に μ をその記號とする。

溶液に於ける電解質の電離は溶液の稀薄なるに随つて増進するものであるから、當量傳導度は稀釋度の増すに随つて増加し電離が完全なときその極限に達し、それ以上稀釋度を増すも變化しない。

v の稀釋度に於ける當量傳導度は Λ_v で表し、無窮大の稀釋度に於けるそれを Λ_∞ で表す。¹⁾

電離度 ファントホッフの係數 i の測定によつてその溶液に於ける電解質の電離度を知ることができる。電離度を α とすれば二個のイオンに電離するもの、即ち二元電解質では1モルから電離しない分子 $1-\alpha$ モルと 2α のグラム・イオンを生ずるから

$$1-\alpha+2\alpha=1+\alpha=i,$$

$$\therefore \alpha=i-1.$$

同様に n 個のイオンに電離するものでは

$$(1-\alpha)+n\alpha=1+(n-1)\alpha=i,$$

$$\therefore \alpha=\frac{i-1}{n-1}.$$

Arrhenius は電解傳導は只イオンによつて生ずるものなることを前提として當量傳導度の極限值 Λ_∞ は電離の完全なときの傳導度で稀釋度 v に於ける當量傳導度 Λ_v は電離度 α のときのものであるから次の關係があるべきことを教示した。

¹⁾ 濃度によつて當量傳導度を表す場合にはそれぞれ Λ_v 及び Λ_0 を用ひる。

$$\alpha=\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}.$$

電解傳導度の測定によつて電離度を定めるのはその最も普通の方法であるが、この Λ_∞ の値を知ることは屢々困難である。これを求むる方法には種々あるが、茲に簡単に述べ難い。

傳導度よりのこの計算に於ては總べての稀釋度に於てイオンの移動の速度の變らないことを假定してあることは明かである。この假定は弱電解質ではそのあまり濃厚でない溶液にあてはまるが強電解質にはあてはまらないのである。若し何かの方法で溶液中のイオンの一つの濃度を知ることができれば、その溶液に於ける電離度を知ることができる。



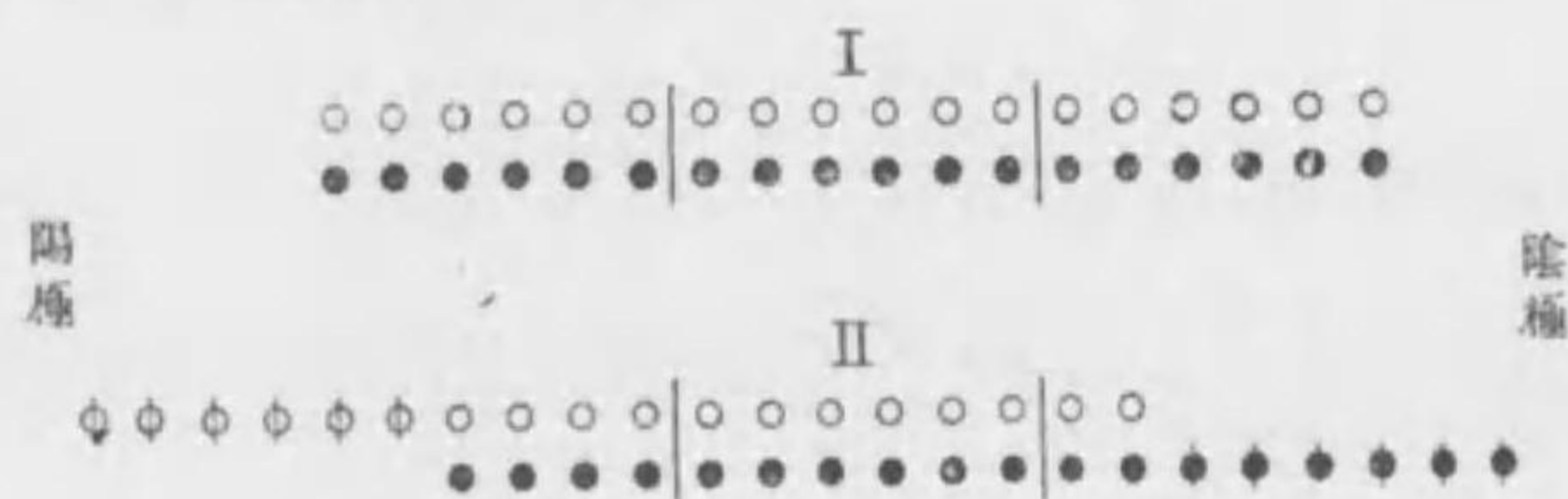
第32圖:— J.W.Hittorf
(1824—1914)

イオンの輸率 電解質水

溶液の電解を進めると電極附近の溶液の濃度は陰極と陽極とに於て著しく異なつて来る。J. W. Hittorf (1853—1859) の研究によつてこの現象は陰陽兩イオンの移動速度の不等なるに基づくことが明かになつた。

溶液に電流を通ずると陰イオンは陽極に向つて又陽イオンは陰極に向つて移動する、而して陽イオンが一方に向つての移動は陰イオンが反對の方に向つての移動と同一の電流

を生ずるものであるから、その電流の強さは単位時間にその一断面を相反する方向に通過する陰陽両イオンの當量数の和に比例するのである。今、陰陽各1個のイオンに電離する電解質の陰イオンを○で又陽イオンを●で表し、溶液中にそれ等の18對があるとする。この溶液を三つの部分に分ち、而して各部分に六對のイオンが存在するものとする。第33圖のIはこれを表す。



第33圖:—電解による兩極附近の濃度の變化

今これに電流を通じ陰陽各6個のイオンが放電して遊離したとすると、その間に兩電極間の溶液の總べての断面を6個のイオンが通過せねばならぬ。陰イオンの速度は陽イオンの速度の2倍であると假定すると溶液の一断面を通過した6個のイオンは2個の陽イオンと4個の陰イオンとから成らねばならぬ。既に放電したイオンをそれぞれφ及び♣で表すと6個の各イオンの放電後に溶液の三つの部分に残るイオンは第33圖のIIの通りである。陽極の部分には4對のイオンがあるが陰極の部分にはその2對しかない、即ち兩電極の部分の濃度に著しい差異を生じた。若し兩種イオンの速度が同一であつたならば兩電極部にかやうな差異の起

るべからざることは明かである。故に電極部分の濃度の變化を測定して兩種イオンの移動の速度の比を知ることができ、即ち

$$\frac{\text{陰極に於ける濃度の減少}}{\text{陽極に於ける濃度の減少}} = \frac{l_a}{l_k}$$

茲に l_a 及び l_k はそれぞれ陰イオン及び陽イオンの移動の速度である。

各電極に於て1グラム當量のイオンが放電したとき溶液の一断面を陰イオンの n_a グラム當量と陽イオンの n_k グラム當量とが通過したとすると $n_a + n_k = 1$ で、而して次の關係がある:

$$\frac{n_a}{n_k} = \frac{l_a}{l_k},$$

$$n_a = \frac{l_a}{l_a + l_k}, \quad n_k = \frac{l_k}{l_a + l_k}$$

この n_a 及び n_k をそれぞれのイオンの輸率といふ。

イオンの輸率は電流の強さに關係はないが溶液の濃度によつて變る、而して濃度が或程度まで小さくなるとそれ以上

第36表 陰イオンの輸率(18°)

II. 中のグラム當量	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5
KCl	-506	-507	-507	-508	-509	-513	-514	-515	-516*
NH ₄ Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaCl	-	-	-614	-617	-6.0	-626	-637	-642*	-650*
KNO ₃	-	-	-	-497	-496	-492	-487	-479	-
AgNO ₃	-528	-528	-528	-528	-527	-519	-501	-476	-
KOH	-	-	-	-735	-736	-738*	-740*	-	-
HCl	-	-	-172	-172	-172	-173	-176	-18*	-238*
½CuSO ₄	-	-62	-626	-632	-643	-663	-696	-720	-

* を附した數値は比較的正確のものである。

に變らない。温度にも少しく影響せられる。第36表は種々の電解質の輸率の例を示す。

コールラウシュの定律 F. Kohlrausch (1875) は一定の二種の陽イオンが同一の陰イオンと作る二種の鹽の Λ_{∞} の差はその陰イオンの何たるに關係なく同一である、而して又一定の二種の陰イオンが同一の陽イオンと作る二種の鹽の Λ_{∞} の差はその陽イオンの何たるに關係なく同一であることを発見した。かくの如き關係は陰陽兩イオンは各、他に獨立に Λ_{∞} を構成することによつてのみ説明せられる。電解質水溶液の當量傳導度の陰陽兩イオンの分擔をその移動速度と稱し、それぞれ u_+ 及び u_- で表す。



第34圖:— F. Kohlrausch
(1840—1910)

故に

$$\Lambda_{\infty} = u_+ + u_-$$

この事實をコールラウシュの定律或はイオン獨立移動の定律といふ。イオンの輸率はその移動速度に比例するものであるから

$$t_+ = n_+ u_+, \quad t_- = n_- u_-$$

第37表からイオンの移動速度は温度の上昇によつて著しく増加することを見る。水溶液の當量傳導度は皆温度の昇

るに随つて増加する、而してこれ主としてイオンの移動速度の増加によるのである。

第37表 イオンの移動速度

陽イオン	18°	25°	陰イオン	18°	25°
H'	314.5	350.0	OH'	174.0	193.0
Na'	43.4	51.2	Cl'	65.5	75.8
K'	64.5	74.8	Br'	67.7	—
NH ₄ '	64.7	74.8	I'	66.6	76.5
1/2Mg ⁺⁺	45.9	55.0	NO ₃ '	61.8	70.6
1/2Ca ⁺⁺	51.9	60.0	1/2SO ₄ ⁼⁼	68.5	80.0
1/2Zn ⁺⁺	47.0	—	ClO ₃ '	55.1	—
1/2Cu ⁺⁺	45.9	—	1/2CrO ₄ ⁼⁼	72.0	—
Ag'	54.0	63.4	CH ₃ CO ₂ '	35	40.8

イオン移動の絶対速度 イオンが溶液中を移動する速度はこれが移動を起す所の兩極間に作用する電動力に比例する。電動力の單位は抵抗1オームの電流輪道に於て1アムペアの電流を生ずべきもので、これを1ヴォルトといふ。イオンが移動する絶対速度は實驗によつて定めることができ又計算によつても求められる。1cm.の距離に1ヴォル

第38表 イオンの絶対速度 (18°)

陽イオン	速度	陰イオン	速度
H'	0.003294	OH'	0.001802
K'	0.000669	Cl'	0.000677
Na'	0.000450	NO ₃ '	0.000640
NH ₄ '	0.000667	ClO ₃ '	0.000570
Ag'	0.000450		

トの電動力が作用するときに稀薄水溶液に於ける移動の絶對速度(cm./秒)の例は第38表に擧げてある。

水の傳導度 以上水溶液の電解傳導度を説くに當つてその傳導度は單に溶質のみによるものとなしたが、併し水も電解質でその電離によつてH'及びOH'を生ずるが、その電離が非常に微少であるためこれを無視したのである、而して多くの場合それでよいのである。

水は純粹に得ることの甚だ困難なものである。非常な注意を加へ特殊な方法で製せられ最も純粹な水と思はれたものの比傳導度は0°で 0.1×10^{-7} , 18°で 0.38×10^{-7} であつた。この様な水の電氣抵抗は非常に大きなもので、0°に於てこの水の1mm.は同一断面の銅線の長さ四千萬km.のものと同一の抵抗を有する、而してこの長さの銅線では我が地球の赤道を一千回捲くことができる。

この水は18°に於て 0.38×10^{-7} 逆オームの比傳導度を有するから1cm.の距離の電極間にその1l.を入れればその傳導度は 0.38×10^{-4} である。若しこの水1l.中にH'及びOH'の各1グラム當量があると假定すればその傳導度は $314.5 + 174.0 = 488.5$ となるべきものであるから、この水に於けるH'及びOH'の濃度は

$$\frac{0.38 \times 10^{-4}}{488.5} = 0.78 \times 10^{-7}$$

而してこの値は他の方法で求めた純水中のH'及びOH'の濃度とよく一致するのである。

普通に實驗室に於て用ひる傳導度測定用の水は普通の蒸溜水を錫管の冷却器を用ひて蒸溜し、その最初及び最後に蒸溜する部分を捨て、然る後に無水炭酸を含まない空氣を通して炭酸を除いたもので約 2×10^{-6} 逆オームの比傳導度の物であるが、勿論特殊精密な研究には更に精製せねばならぬ。

水以外の溶媒を用ひた溶液の電解傳導 水以外の溶媒を用ひた溶液の電解傳導度は一般に水溶液に於けるよりも複雑な関係のものである。その傳導度は多くの場合に於ては水溶液に於けるよりも小さいが稀にはその逆の場合もある。鹽類が液態アムモニア溶液に於ける電離度は水溶液に於けるよりも小さいが、その當量傳導度は水溶液に於けるよりも大きい。醋酸やプロピオン酸を溶媒とせる溶液に於て當量傳導度は稀釋するに随つて減する。液態アムモニアに於ける或溶液(例へば $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ など)の當量傳導度には二つの極大と一つの極小とがある。

臭素の普通の溶媒に於ける溶液は殆ど傳導しないが液態無水亞硫酸に於ける溶液は水溶液に於ける多くの弱酸などよりもよく傳導する。沃化カリウムを液態沃素に溶解すればよく傳導する溶液ができる。

以上は只少しく實例を擧げたに過ぎないが、これ等の少數の例によつても水以外の溶液の電解傳導の甚だ複雑なものであることがわかる。かやうな溶液に於ては如何なるイオンが存在して電氣を傳導するのであるか想像も及ばない場

合もある。酸鹽基及び鹽以外の物をも電解質として考慮せねばならないやうにも見える。

演習問題

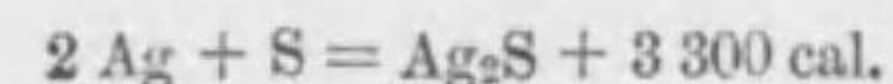
- (1) 硝酸銀溶液から60分間に10g.の銀を析出せしめるには幾クーロンの電氣を要するか、又その電流の平均の強さは如何。
- (2) 硫酸銅溶液、硝酸銀溶液及び稀硫酸を同列につなぎ白金電極を用ひて電流を通ず。第一の溶液に於て銅の0.105g.が析出する間に (a) 第二の溶液から析出する銀の重量、及び (b) 第三の溶液から發生する水素の20°及び755mm.に於ける體積を求めよ。
- (3) 水50g.に硝酸銀1g.の溶液の水點は -0.348° である。この溶液に於ける硝酸銀の電離度を計算せよ。
- (4) 無水の硫酸銅の10g.を水に溶解し18°に於て長さ20cm.、深さ及び幅各5cm.の箱に充たしたるに、長さ方の兩端間に125オームの抵抗があつた。その (a) 溶液の比傳導度、(b) 當量傳導度及び (c) 分子傳導度を計算せよ。
- (5) 硝酸カリウムの0.01N.の比傳導度は18°に於て0.001182モ-で無窮大の稀釋度に於ける當量傳導度は126.0モ-である。この0.01N.溶液に於ける硝酸カリウムの電離度を求めよ。
- (6) 鹽化カリウムの陰イオンの輸率は0.504である。若し次の鹽類の無窮大の稀釋度に於ける當量傳導度が
- | | | |
|-------|------------------|-------------------|
| KCl | KNO ₃ | NaNO ₃ |
| 129.5 | 125.9 | 104.9 |
- であるならばNaNO₃の兩イオンの輸率は如何。
- (7) 銅を電極として硫酸銅溶液を電解し0.2294g.の銅を析出した。陽極部の溶液の一定體積が電解以前に銅の1.195g.を含みたるに電解後は1.360g.を含むやうになつた。Cu²⁺及びSO₄²⁻の輸率を求めよ。

第14章 熱化学

緒論 物質は皆エネルギーをもつてゐるから物質が化学變化をなす場合には一般にエネルギーにも變化が起る、而してその變化の大部分は一般に熱の形に於て現れる。物質の變化に伴ふ所のこの熱の變化に就て研究する化学を熱化学といふ。

熱化学に於ては近來熱の單位としてジュール(j.)を用ひることもあるが、なほ多く15°カロリー(cal.)を用ひる。15°カロリーは15°に於て水の温度を1°昇すに要する熱量であつてジュールは仕事の單位エルグの10⁷倍で1j.=0.2389 cal.である。熱化学上の數値は屢、數百cal.までも不確實であるので100 cal.を單位として採ることもある、これをオストワルド・カロリー(K)といふ。又大カロリー即ちキログラム・カロリー(Cal.或はkcal)を單位として採ることもある。

熱化学に於ては化学式をしてそのグラム量が有するその物質の固有のエネルギーを表さしめるのである。この物質固有のエネルギーは不明であるが熱化学に於ては物質の變化に伴ふ固有エネルギーの變化をその際に發生或は吸収する所の熱量によつて測るのである。例へば



に於てAgは銀の1グラム原子の、又Sは硫黄の1グラム原子の固有エネルギーを表し、Ag₂Sは硫化銀の1モルの固有エネ

エネルギーを表す、而してこの方程式はその両側の物質の固有エネルギーに 3300 cal. の差があることを示すものである。この差はこの化合の際に熱として現れる。茲に只 S と書いたがその同素體では固有エネルギーが相異なることは勿論である。故に一般にその種類を明かにすべき方法を探らねばならぬが特に指示してない場合には最も普通の状態の物と知るべきである。

熱化学は J. Thomsen 及び M. Berthelot なる兩學者の大研究に



第35圖:— J. Thomsen
(1826—1909)



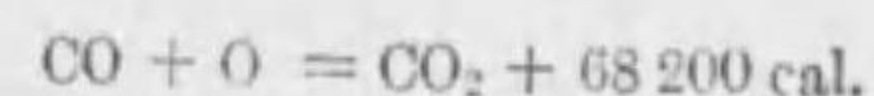
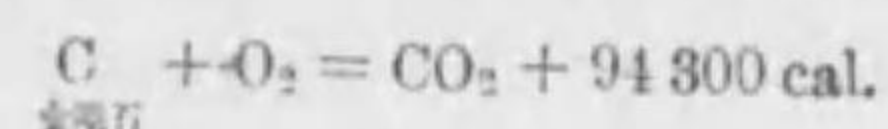
第36圖:— M. Berthelot
(1827—1907)

よつて大いに發達したのである。

恆總熱量の定律 化学系が一から他に變化するときその中途に如何なる變化が含まれるとも最初の状態と最後の状態とがそれぞれ同一である以上は、その間に出入したエ

ネルギーの代數的の總和は皆同一なるべきことはエネルギー不滅の定律から明かであるが、G. H. Hess はこの定律の發見以前に熱化学上の經驗からこの關係を發見したので、この事實をヘッスの恆總熱量の定律といふ。

化学變化の際に發生或は吸收する熱量は直接に測定し難い場合が多い。そのやうな場合にはヘッスの定律によつて間接にこれを求めることができる。例へば炭素と酸素とから酸化炭素が生ずるときのエネルギー變化を知りたくとも、これ等を直接に化合せしめてその際に現れる熱の變化を測ることはできない。併しながら炭素の燃焼によつて無水炭酸を作り又酸化炭素の燃焼によつて無水炭酸を作るときの熱量は容易く測定することを得而してそれ等の熱量からヘッスの定律によつて問題の熱量を容易く知ることができる。



茲に注意しておくが熱化学に於ては O と書くも O₂ と書くも原子とか分子とかいふ意味でなく、前者は酸素の 16g、後者はその 32g. を表すに過ぎないのである。

金剛石 12g. と酸素 32g. とから直接に無水炭酸を生ずるとき發生する熱量は 94300 cal. で、金剛石 12g. と酸素 16g. とから酸化炭素を生ずるときの熱量は不明の x で、その酸化炭素 28g と酸素 16g. とから無水炭酸を生ずるときの熱量は 68200 cal. であるから、ヘッスの定律によつて

$$94300 = x + 68200$$

$$\therefore x = 26100 \text{ cal.}$$

溶解熱及び稀釋熱 物質の溶解熱とはその化学式のグラム量を多量の溶媒中に溶解するときの熱量で、稀釋熱とは比較的濃厚な溶液を多量の溶媒で稀釋するときの熱量である。氣體及び液體が水に於ける溶解熱は皆熱の發生であるが固體の溶解熱には吸熱の場合も發熱の場合もある。第39表にその例を示す。

第39表 溶解熱

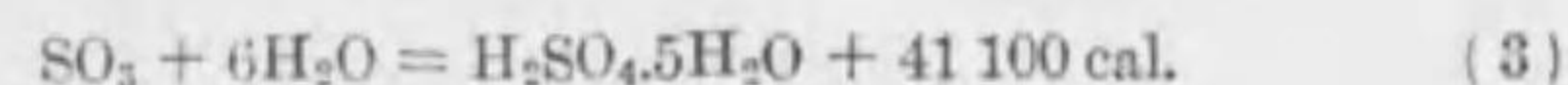
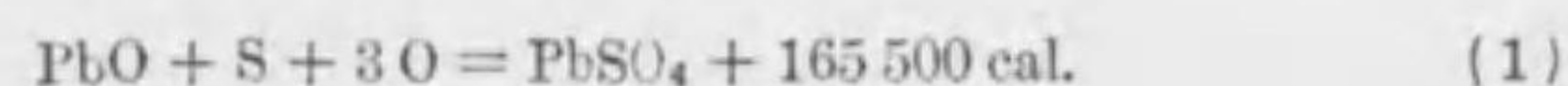
溶質	化学式	溶解熱	溶質	化学式	溶解熱
(氣體)		cal.	(固體)		cal.
アムモニア	NH ₃	+ 840	水酸化カリウム	KOH	+13300
鹽化水素	HCl	+1730	鹽化ナトリウム	NaCl	- 1300
無水炭酸	CO ₂	+ 590	臭化ナトリウム	NaBr	- 1200
(液體)			水化臭化ナトリウム	NaBr·2H ₂ O	- 4700
メチルアルコール	CH ₃ O	+ 200	硫酸カリウム	K ₂ SO ₄	- 6400
エチルアルコール	C ₂ H ₅ O	+ 250	酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	- 3500
酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	+ 40	蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	- 1300
硫酸	H ₂ SO ₄	+1790	カフェイン	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	- 2700

普通に溶解熱といふのは上述の意味のものであるが他の意味の溶解熱もあるからそれ等に對してこれを最初溶解熱といふ。或濃度の溶液に更にその溶質を溶解するときの溶解熱を中間溶解熱といひ、その極端即ち飽和溶液に於ける溶解熱を最後溶解熱といふ。最後溶解熱が發熱である場合には温度が昇ると溶解度を減じそれが吸熱であれば温度が昇

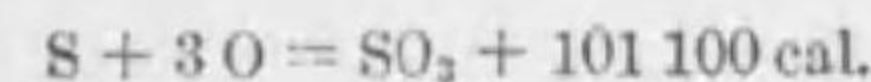
ると溶解度が増す。

生成熱及び反應熱 生成熱とは物質の化学式のグラム量とその成分から生ずるときの熱量である。この熱量は多くの場合にヘッスの定律によつて間接に求められる。前に述べた酸化炭素の生成熱の場合はその最も簡単な一例である。なほ一例として無水硫酸の場合を採る。この目的には種々の方法があるが茲には Hess が用ひたものを説く。

硫黄と酸化鉛との混合物を燃やして硫酸鉛を生ずるときの熱量、酸化鉛と硫酸との反應によつて硫酸鉛を生ずるときの熱量及び無水硫酸が或量の水に溶解するときの溶解熱を測定して無水硫酸の生成熱を求める。即ち



(1)から(2)及び(3)を減すれば



化学式はカロリー単位でその固有エネルギーを表すものであるから普通の代數方程式の如くに取扱つてよいのである。

化学反應に與る總べての物質の生成熱を知るならばその反應のために發生或は吸收する熱量即ち反應熱を容易く知ることができる。即ち生成する物質の生成熱の和と消失する物質の生成熱の和との差がその反應熱である。

電解質水溶液間の反應熱 中性鹽の稀薄溶液を混合

するとき気體の發生も沈澱の生成もない場合に於ては熱の變化は殆どない。この事實は Hess の發見した所で、熱中性の定律として知られてゐる。中性鹽の多くは稀薄溶液に於ては殆ど完全に電離してゐるからそれ等を混するもエネルギー上の變化を生ずることがないわけである。若しそれ等のイオン間に電離しない物質を生ずるが如き場合に於てはこの定律に違反すべきことは言を俟たぬ。

酸溶液と鹽基溶液とを混するときは酸の水素イオンと鹽基の水酸イオンとから殆ど全く電離しない水を生ずるからそこに熱の發生があるべきである。第40表はこの中和熱の表である。茲に Aq を化學式に附記したのはその稀薄水溶液を表すのである。

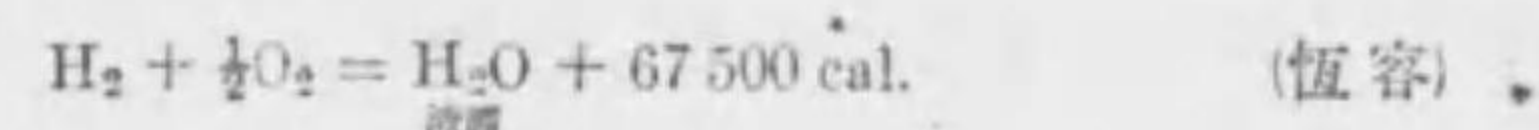
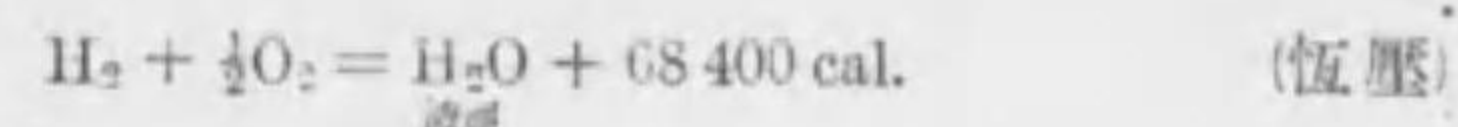
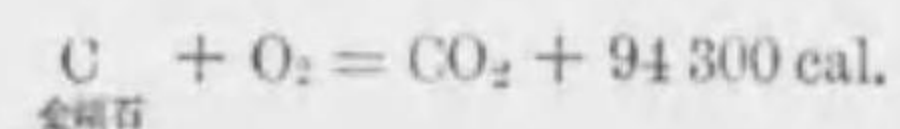
第40表 中 和 熱

酸	鹽 基	中 和 熱
HNO ₃ , Aq	NaOH, Aq	+13 690 cal.
HNO ₃ , Aq	KOH, Aq	13 700
HCl, Aq	NaOH, Aq	13 700
HBr, Aq	NaOH, Aq	13 700
HCl, Aq	$\frac{1}{2}$ Ca(OH) ₂ , Aq	13 900
HNO ₃ , Aq	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ₂ , Aq	13 900
CH ₃ CO ₂ H, Aq	NaOH, Aq	13 400
HF, Aq	NaOH, Aq	14 300
HCN, Aq	KOH, Aq	27 700
HCl, Aq	NH ₄ OH, Aq	12 300
HCN, Aq	NH ₄ OH, Aq	1 300

この表を見るに強酸と強鹽基との中和熱は皆同一である

が、その一方か或は兩方が弱い物なるときはそれよりも著しく異なる中和熱を與へるのである。強酸及び強鹽基に於ては電離は殆ど完全であるが、弱酸や弱鹽基ではその電離が微少であるから中和の進行につれて電離しそのため熱の變化があつてかくの如き結果を生ずるのである。

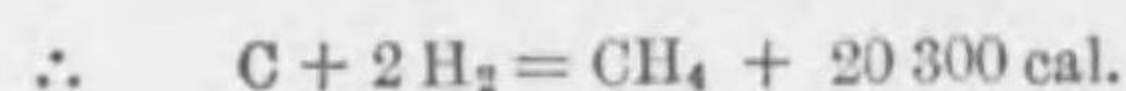
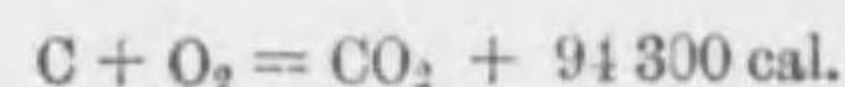
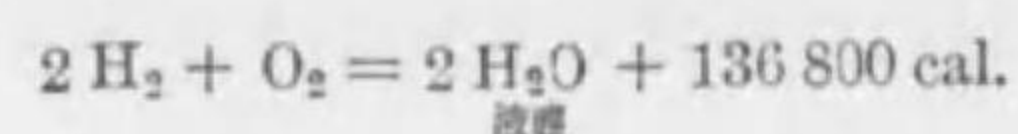
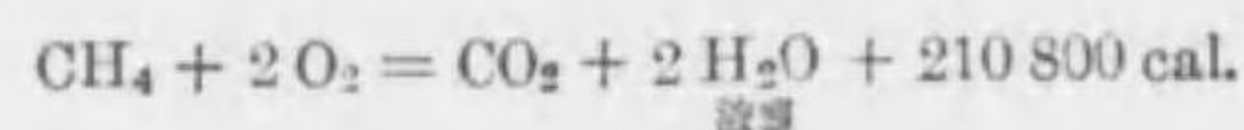
燃焼熱 有機化合物の生成熱は直接に測定することができないがその燃焼熱即ちそれを燃焼するとき發生する熱量は容易く測定することができるから、有機化合物の熱化學的研究は殆ど全くその燃焼熱の測定である。燃焼熱からヘッスの定律によつてその生成熱が知られ、又種々の反應熱もわかる。この燃焼熱から生成熱の計算には炭素及び水素の燃焼熱が一般に必要なである。



茲に水素の燃焼熱に就て恆壓と恆容との區別をなしたのは、恆壓の場合に於ては水素及び酸素が液體の水となつて凝縮して體積を著しく減少し、その體積變化のため發生する熱量が燃焼熱中に含まれるけれども恆容の場合に於ては體積に變化がないのでその種の熱量が燃焼熱中に加はらないからである。炭素の燃焼の場合には體積に著しい變化がないからこの區別の必要はない。吾人に實際に重要な變化は普通

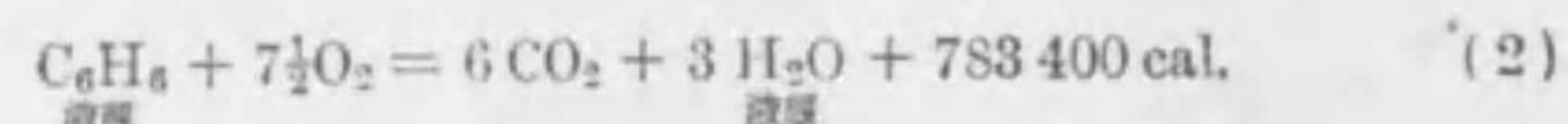
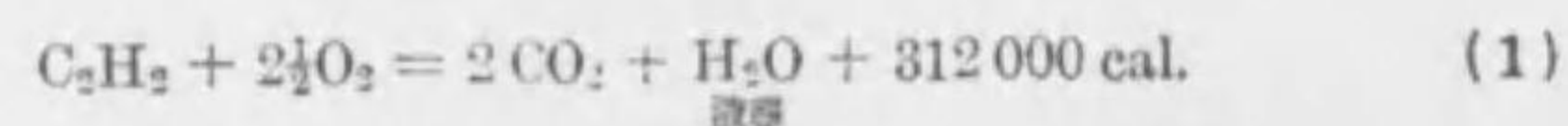
に恒圧の下に於て生ずるものであるから恒圧燃焼熱の方が普通に重要である。この章に於て既に引用した熱量は皆恒圧に於けるものである。

恒圧燃焼熱から恒圧生成熱の計算の一例としてメタンの例を採る。



メタンの燃焼熱がその成分の燃焼熱の和よりも小さいのはその成分からメタンの生成の際、既にその生成熱だけのエネルギーを失つてゐるからである。

次に有機化合物の燃焼熱からその反応熱を計算する一例を挙げる。アセチレンがベンゼンに重合する際の熱量を求める。兩炭化水素の恒圧燃焼熱は



(1)を三倍しそれから(2)を減すれば



これが即ち求めた所のものである。

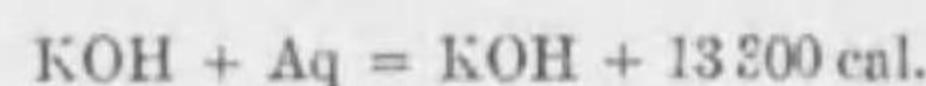
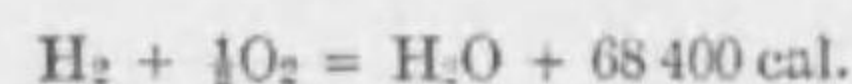
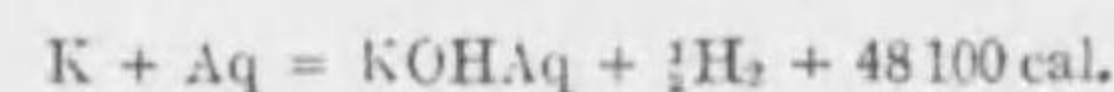
化学反応熱と親和力 化学反応熱はその変化のためにその系に生ずるエネルギーの変化を表すものである。こ

のエネルギーの変化はその変化を生ぜしめる力の尺度であつて、化学系は最大の熱量を發生すべき変化をなすものなりとの説は M. Berthelot の如き大家の唱道したものであるので極大仕事の定律として一時その信者もあつたが、この説の謬れることは理論上からも亦實驗上からも明かにせられた。

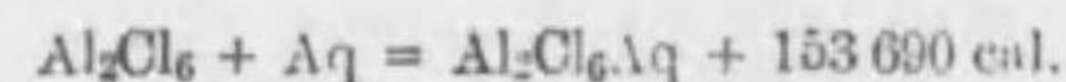
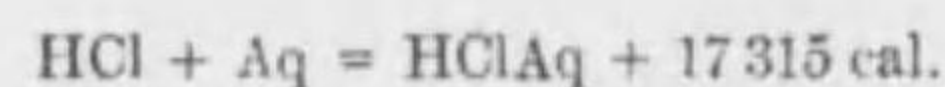
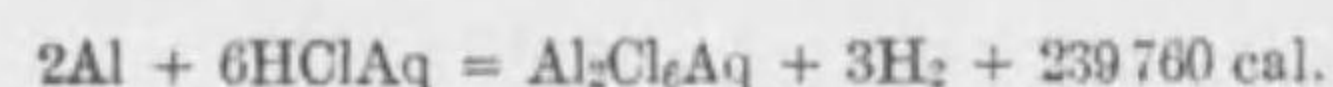
熱力学の原理から推論して化学系をして反應せしめる所の力、即ち親和力はその系が反應によつて與へ得る所の極大仕事の量で測るものなることが明かとなつた。化学反應の極大仕事の量を測るべき方法は種々あるが高等数学を用ひず熱力学を説かない本書に於てはこれに就て説くことができない。只化学反應熱はその親和力の尺度でないことを注意しておくことに止める。

演習問題

(1) 次の數値から KOH の生成熱を計算せよ。



(2) 次の數値から無水の Al_2Cl_6 の生成熱を計算せよ。

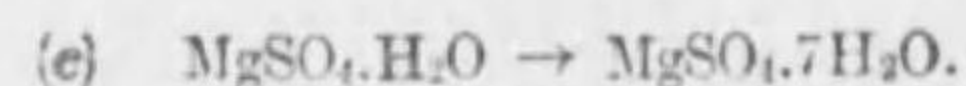


(3) 恒圧及び 17° に於て H_2O の生成熱は $68\,360 \text{ cal.}$, CO_2 のそれは

96960 cal. である。恒圧及び 17° に於て CH_4 の燃焼熱が 211930 cal. であるならば、 17° に於て (a) 恒圧に於ける、(b) 恒容に於けるメタンの生成熱を求めよ。

(4) Fe_2O_3 の生成熱は 1956 K., Al_2O_3 の生成熱は 3926 K. である。アルミニウムを以て Fe_2O_3 を還元するときの熱量を求めよ。

(5) MgSO_4 の溶解熱は 20280 cal., $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のそれは 13300 cal., また $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の溶解熱は -3800 cal. である。次の水化熱を計算せよ。



第15章 相 律

一成分系

緒論 化学系が平衡にあ

るとき全體が均一な場合と、均一な部分が幾種か集つてゐる場合とある。前者を均一系といひ、後者を不均一系といふ。

平衡系に於て均一な部分を相といふ、而して異なる相は判然たる境界面で相接するものである。均一系は只一種の相から成つてゐるから又單相系といひ、不均一系は二種以上の相

から成つてゐるから又多相系といふ。多相系の種々の相の間に成立する平衡の關係に就ては Willard Gibbs (1874—1878) が提出した相律が定性的によくこれを教へるのである。相律に就て一般的に説く前に水の種々の状態間の平衡に就て多相平衡の如何なるものなるかの概念を與へんと欲する。

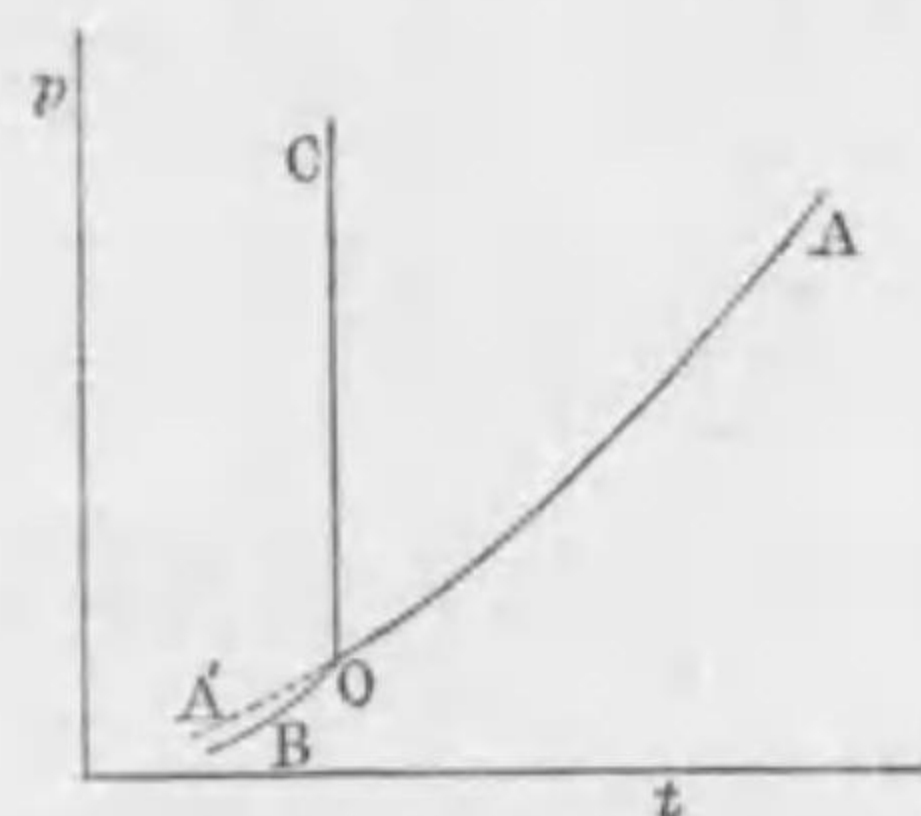
氷、水及び水蒸氣 水は各温度に於てそれぞれ一定の水蒸氣壓を有することはよく知られた事實でその關係は第



第37圖:— Willard Gibbs
(1839—1903)

¹⁾ この節に於て水といふのは液態の水のことである

38圖(定性的のもの)の曲線OAで表される、而してこの曲線のAの端は水の臨界温度 374° 及び 217.7 atm. である。Oは水の氷点である。普通に水の氷点を 0° とするのは 1 atm. の壓力の空氣の下に於けるものであつて、今は空氣はなくしてその温度に於ける水蒸氣壓の下に於けるものであるから氷点は 0° でなく $+0.0076^{\circ}$ で、その水蒸氣壓は 4.6 mm. である。



第38圖:一氷、水及び水蒸氣の
多相平衡

の關係はAOの延長なるOA'によつて表される。AOA'は水の蒸氣壓の曲線であつてそのOA'なる部分は不安定な平衡状態を表すもので、氷の一片を加へると全體が氷となつて温度は氷点まで昇るのである。AOA'上の一一點が表す温度及び壓力に於てのみ水と水蒸氣とが共存し得るのである。

氷も各温度に於てそれぞれ一定の水蒸氣壓を有する。OBなる曲線はこの關係を表すものであつてOA'の下位にある。これは氷が不安定な水よりも小さい水蒸氣壓を有することを示すものである、而してこれは安定なる状態と不安定なる状態との間の一般の關係である。

水は靜かに冷せば 0° 以下でも尙液態を保つことのあるはよく知られた事實であつて、その際水は 0° に於て少しも急激に變ずることがないからこの過冷の水とその水蒸氣壓との

O點の温度及び壓力に於て氷、水及び水蒸氣が平衡に於てある。今これに壓力を増さんとしても水蒸氣が全くなくなるまでは壓力は少しも變化しない。水蒸氣が全くなくなると水と氷との二相から成る所の凝縮系と成る。凝縮系とは氣態相の全くない所の系のことである。OCはこの凝縮系の平衡即ち氷の融點と壓力との關係を表す所の曲線である。氷が融解して水と成ると體積を減ずるからこの平衡の温度は壓力が増すに随つて降るのであつてOC線は壓力軸の方に稍傾いてゐる。OC線の上方の餘程高大な壓力の下ではこの平衡系に種々複雑な關係が成立するがその講述は茲では省略する。

AOBと温度軸との間の領域内の温度及び壓力では只水蒸氣のみが成立し得るのである。BOCと壓力軸との間の領域内の温度及び壓力では只氷のみが成立し得、又AOCより上方の領域に於ては只水のみが成立し得るのである。

相律 相律によつて多相系の平衡を論ずるにはその系の成分の數を定めねばならぬ。相律に於て成分としてはその系を組立てるに且又各相の組成を表すに必要な最少限の物を探る。例へば水が水蒸氣と平衡を保つてゐる系に於ては H_2O なる組成の物を一つその成分として採ればこの系を組立てることができ且又各相の組成を表すこともできる。水素と酸素とは何れの相に於てもその割合を變へないから、これ等は別々の成分として採るべきものではない。

相律によつて多相平衡を論ずるに當つては重力、電磁氣、界面張力などの影響を無視し得る場合を採るのであるから平衡を定める所の因子は成分の濃度と温度及び壓力とである。既に平衡に於てある相の数も亦其種類も變ずることなしに他に獨立に變じ得る因子の数を其系の自由度の數といふ。

例へば第38圖のO點が表す系に於ては氷、水及び水蒸氣の三相が共存し、温度を昇さんとすれば氷が熔融して水となつて氷が少しでも残つてゐる間は温度を變へることができない。温度を降さんとすれば氷が水に變ずるのみで氷が残つてゐる間は温度は少しも變らない。三相の一つを消失せしめることなしに温度を變じ得ないのである。壓力を増さんとして壓縮すれば水蒸氣が水に變じてこの系の體積を減じ水蒸氣が残つてゐる間は壓力を變じ得ない、又壓力を減ぜんとすれば水は水蒸氣に變じてその壓力を變ぜしめない。かやうな關係でこの系は三種の相の成立のまゝでその平衡因子の一つも變じ得ない、即ちこの系は一個の自由度ももつてゐない。かやうな系を不變系といふ。

第38圖のOA線は水と水蒸氣との二種の相から成る平衡系を表すが、今温度を變へると水蒸氣壓がそれに應じて變更するも、なほ水と水蒸氣との二種の相は存在してその平衡の關係はOA線上を移動する。併しながら温度が定まればこの線上の位置が定まり平衡關係は確定する。又或一定の水蒸氣壓と平衡を保つ水があれば、その系の温度は只一つしか

あり得ないのである。水と水蒸氣とから成る系はその平衡因子の只一個を或範圍に自由に變じ得るのである。一個の因子の確定によつてその系の平衡状態は確定するのであるから、この系は只一個の自由度を有する、而してかやうな系を一變系といふ。第38圖のOB及びOCも亦一變系の平衡を表すものである。

第38圖のBOAなる曲線と温度軸との間の領域内の温度及び壓力では只水蒸氣が成立するのみである。温度が一定してもなほ或範圍内では壓力を變へても水蒸氣のみが成立する。又壓力を一定しても或範圍内では温度を變へても水蒸氣のみが成立する。この系は二個の自由度をもつてゐるのである。かやうな系を二變系といふ。第38圖の他の二つの領域も各二個の自由度を有して二變系の平衡を表してゐる。

相律の理論は茲に説明しないが、その理論の結果として成分の數(C)、相の數(P)及び自由度の數(F)との間に次の關係がある：

$$F = C + 2 - P$$

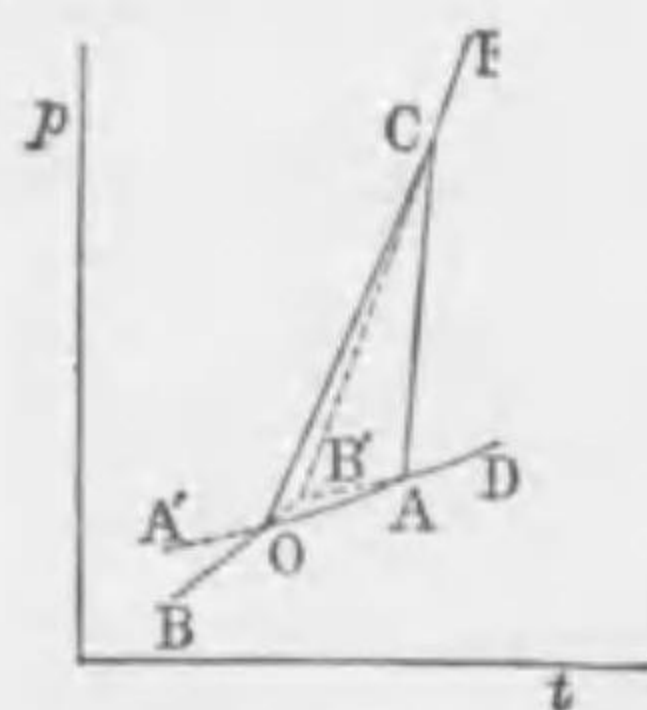
茲に2は温度及び壓力なる二つの變數の數でC+2は即ちこの系の變數の總數である。

今上述の氷、水及び水蒸氣の場合にあてはめて見ると、氷、水及び水蒸氣の三相が共存する場合にはC=1, P=3でF=0となる、即ち一個の自由度もなく不變系である。水と水蒸氣、氷と水蒸氣、或は水と氷の場合ではC=1, P=2でF=1となる、

即ち各一自由度を有し一變系である。次に氷、水或は水蒸氣の只一種の相が存する場合には $C=1, P=1$ で $F=2$ となる。即ち二個の自由度を有し二變系である。

多形間の平衡 多くの物質は二種以上の異なる種類の結晶形で成立し得る。これを一般に多形といひ、その二種なるを二形、三種なるを三形といふ。同一物質の多形間の関係を先づ硫黄の實例に就て説明する。

普通の黄色の硫黄即ち斜方硫黄を 100° に近い温度に於て熱すると褐色の單斜硫黄に變り又單斜硫黄を室温に於て放置すると再び斜方硫黄に復する。精密な研究によると 95.6° 以上の温度に於て單斜硫黄が安定で、それ以下の温度に於て斜方硫黄が安定である。多形の物質にはその安定度を逆に



第39圖:— 硫黄の状態圖

するかのやうな温度があつてその温度を轉移點或は轉移温度といふ。室温に於て硫黄の蒸氣壓は甚だ微小であるけれども一般的の説明のため單に形式的の圖を用ひて硫黄の種の状態間の平衡を説明する。BOは斜方硫黄の蒸氣壓の曲線又OAは單斜硫黄の蒸氣壓の曲線であつてそれ等の交點Oは兩種結晶硫黄及び硫黄蒸氣から成る不變系を表し、これが兩種結晶硫黄の轉移點である。OA'及びOB'は轉移點を越えて尙成立する不安定な硫黄の蒸氣壓の曲線で、何れも安定な硫黄の蒸氣壓の曲線の上位に

あることは前に氷と水との場合に説いた所と同様である。Aは單斜硫黄の融點 119.0° でこの點は單斜硫黄、液態の硫黄及び硫黄蒸氣の三種の相から成る不變系を表す。ADは液態硫黄の蒸氣壓の曲線である。B'は不安定な斜方硫黄の融點 112.8° であつて、これは斜方硫黄、液態の硫黄及び硫黄蒸氣から成る不安定な不變系を表す。

OCは斜方硫黄と單斜硫黄とから成る凝縮一變系を表し、斜方硫黄と單斜硫黄との轉移點が壓力によつて變る關係を示す。この轉移點は壓力の増すに隨つて昇るのであるからこの曲線は右の方に傾くのである。ACは單斜硫黄と液態硫黄とから成る凝縮一變系を表し、單斜硫黄の融點が壓力によつて變る關係を示す、而してこの融點は壓力の増すに隨つて昇るのでこの曲線も亦右の方に傾くのである。併しながらOCの傾斜はACの傾斜よりも弱いので之等の曲線はC點 (151° 及び 1320 kg/cm^2) に於て交るのである。

B'點は不安定な斜方硫黄の融點であつてこれも壓力によつて變る、而してその關係はB'Cによつて表される。C點は斜方硫黄、單斜硫黄及び液態硫黄の三相が安定な平衡を保つ所の不變系を表す。B'Cの延長なるCEは高壓の下で安定な斜方硫黄の融點曲線である。單斜硫黄はOACなる曲線三角形の領域内の温度及び壓力に於てのみ安定に成立する。

硫黄の場合の如くに甲の結晶から乙の結晶に又乙の結晶から甲の結晶に、何れの方からでも變じ得る場合を互變二形

といふ。甲を乙に變じ得るも乙を甲に直接に變じ得ない場合もある。これを**雙變二形**といふ。ベンゾフェノンはその一例で、これには融點 26.5° の物と 48.5° の物との二種あるが低融點の物は實驗し得る範圍では常に不安定で低融點の物を高融點の物に變じ得るけれどもその逆の實行は不可能である。

多形間の關係はこれ等の如きものであつて多形の例は甚だ多い。稍複雑な例として硝酸アムモニウムを採る。これは五形である、即ち

晶形：	正方晶	β -斜方晶	α -斜方晶	斜方六面晶	等軸晶
轉移點：	-16°	$+32.1^\circ$	84.2	125.2°	

演習問題

- (1) 多相系の平衡に於て各相の分量は平衡状態に影響なきことを周知の事實を以て説明せよ。
- (2) 同一物質の不安定な状態の物は安定な状態の物よりも大きな蒸氣壓を有すべきものなることを、若し両者が共存してゐるならば如何なる變化が起るべきかを考へて説明せよ。

第16章 相 律

二 成 分 系

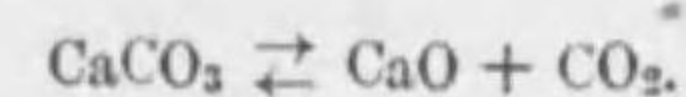
緒論 二成分系では $C=2$ であるから相律の式は

$$F = 4 - P$$

となり四個の相の共存が相の数の最大限であつて、その時は不変系となつて平衡は只一定の溫度及び一定の壓力に於てのみ成立し得るのである。三個の相が存在すれば $F=1$ で一變系となり、二個の相が存在すれば $F=2$ で二變系となる。二成分系の多相平衡には興味あり且つ重要なものが甚だ多いが本書ではその中から只少しく講述するに止めざるを得ない。

熱離 物質が熱せられて可逆的に分解する現象を熱離といふ。こゝでは熱離の平衡を一つの實例に就て説く。

炭酸カルシウムの熱離 炭酸カルシウムの熱離は次の方程式で表される：



この系は CaCO_3 を取つて構成することはできるけれどもそれだけでは CaO 及び CO_2 の相を表すことができない。故に CaO と CO_2 とを成分として取り二成分系として取扱ふのである。これは氣相と二種の固相とから成るから一變系で只一個の自由度しかない、故に一定の溫度に於ては無水炭酸の壓力が或一定度に達すると平衡に達しそれ以上に解離し得ないのである。これをその溫度に於ける解離壓といふ、而し

て各温度に於てそれぞれ一定の解離圧がある。炭酸カルシウムの解離圧が 1 atm. なるときの温度に就ては諸學者の測定結果に可なり大きな不一致があるが先づ 900° 内外である。

水化鹽の水蒸氣壓 結晶水を含んでゐる鹽類即ち水化鹽の水蒸氣壓と温度との關係は前節の熱離の特殊の場合と見てもよいのであるが種々特別の關係があるから別に取扱ふ方が有益である。

これは無水の鹽と水との二成分系であるから水化鹽が各温度に於てそれぞれ一定の水蒸氣壓を有する事實は、そこに三種の相が存在することを示すものである。されば水蒸氣の相以外に二種の固相がなくてはならない、而してこれは問題の水化鹽とその結晶水の一部を失つた低級の水化物か或は結晶水を全く失つた無水鹽でなくてはならぬ。今膽礬即ち五水硫酸銅 [CuSO₄·5H₂O] を採つてこれを説明する。

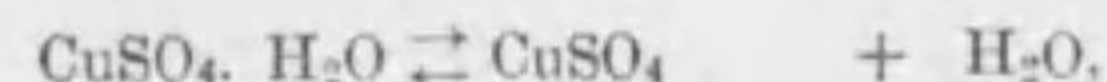
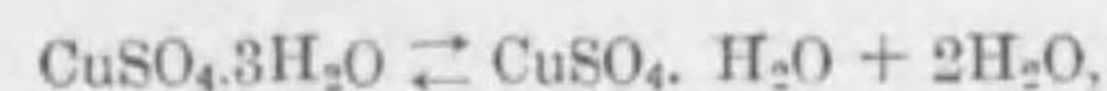
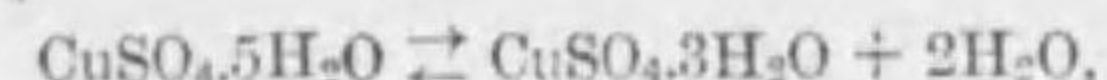
膽礬を真空の器に入れ 78° に於て自ら解離する水蒸氣と平衡を保たしめつゝ漸次その水蒸氣を排除し、而してその水蒸氣壓を測ると同時に固相の平均組成を定めて第 41 表に示すが如き結果を得た。

多少の相異は實驗誤差として水蒸氣壓に三種あることを見る。CuSO₄ に対して H₂O が 5 と 3 との間なるときは水の多少に係らず水蒸氣壓が一定不變なることは、この間の固相は五水鹽と三水鹽との混合物なることを示すものである。又 H₂O が 3 乃至 1 なるときは水蒸氣壓が一定不變なること

第 41 表 膽礬と水蒸氣壓

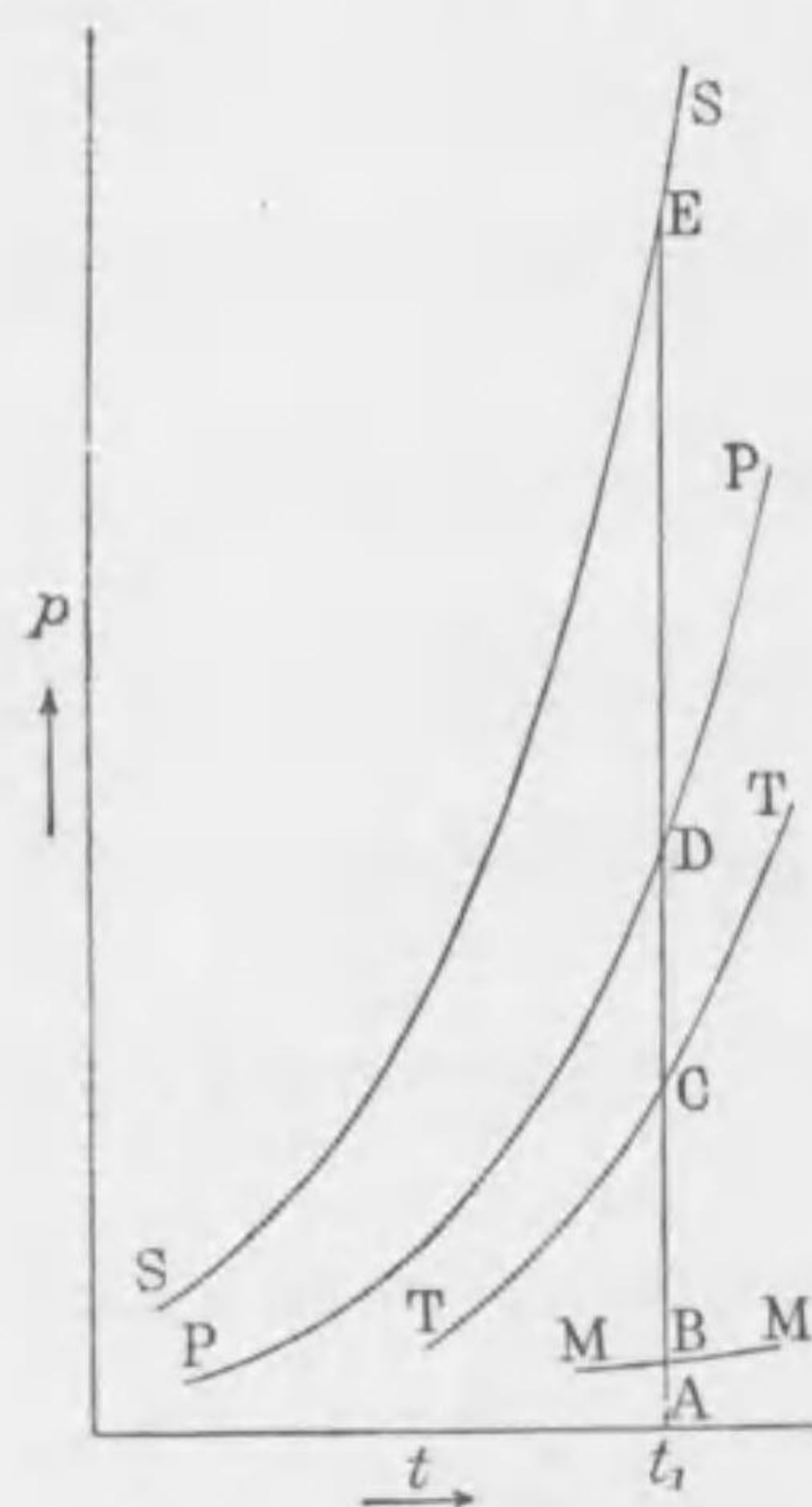
固相の平均組成	水蒸氣壓
CuSO ₄ ·4·13 H ₂ O	234 mm.
" 3·71 "	238
" 3·41 "	232
" 2·61 "	142
" 2·10 "	145
" 1·75 "	148
" 1·00 "	< 10

はこの間の固相は三水鹽と一水鹽との混合物なることを示すものである。H₂O が 1 より以下となると水蒸氣壓が急に著しく低下するのは一水鹽と無水鹽との混合物となるからである。この水蒸氣壓の測定から硫酸銅に三種の水化物のあることがわかる。その間の關係は次の式で表すべきものである：



この様な關係は他の温度に於ても成立するから種々の温度に於てこれ等に相當する平衡壓を測定して温度と壓力との關係を圖表すると第 40 圖を得る。PP は五水化物と三水化物との混合物の、TT は三水化物と一水化物との混合物の、又 MM は一水化物と無水物との混合物の水蒸氣壓の曲線である。普通にはこれ等をそれぞれ五水化物、三水化物及び一水化物の水蒸氣壓の曲線といふ。

無水の硫酸銅を真空の器中に置きその周囲の水蒸気圧を漸次高めるときの関係は上述した脱水の場合の正に逆である。



第40圖:— 水化硫酸銅の蒸気圧

今第40圖によつてこれを説明する。温度がに於て最初水蒸気がないときの状態はA点によつて表される。水蒸気を漸次つめこむときはその壓力はAよりBの方に進んでゆくがこれがBに達するまでは水化物を少しも生じない。水蒸気圧がBに達すると一水化物の生成が始まり水蒸気を尙つめこむとも無水物の残つてゐる間は壓力は變らない。全體が一水化物となればそれよりは水蒸気をつめこむに随つて壓力はBからCの方に高まるが固相は一水化物のみである。これがCに達すると三水化物の生成が始まりそれからはB點に就て述べた所と同様である。Dに達すると五水化物の生成が始まる。全體が五水化物に變じ終れば水蒸気をつめこむに随つて壓力はDからEの方に高まつてゆく。

SSは五水硫酸銅の飽和溶液の水蒸気圧の曲線である。五

水化物の周囲の水蒸気圧を高めそれがEに達すると水蒸気が凝縮し始め硫酸銅の飽和溶液ができる、而してなほ水蒸気をつめこむとも五水化物が残つてゐる間は水蒸気圧は高まらないのである。

風解及び潮解 結晶水を有する結晶の水蒸気圧は上述の如き関係のものであるから水化鹽の周囲の水蒸気圧がその水蒸気圧よりも小さいならばその水化鹽はその一定の水蒸気圧に達するまで水蒸気を放出せねばならぬ。例へば芒硝即ち硫酸ナトリウムの結晶 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ は 25° に於て 19 mm., 15° に於て 9.7 mm. の解離壓を有し、而して普通に空氣中の水蒸気圧はこれよりも低いから、これを空氣中に放置するとその表面から漸次結晶水を失つて粉末となる。これ即ち風解の現象である。

これに反して結晶の周囲の水蒸気圧がその飽和溶液の水蒸気圧よりも大きいならば前節に於て膽礬に就て説いたやうにその結晶の表面に飽和溶液を生じ遂に全體が溶液と成る。これ潮解の現象である。例へば鹽化カルシウム $[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ の飽和溶液の水蒸気圧は 25° に於て 6.7 mm., 10° に於て 3.5 mm. で普通の空氣中の水蒸気圧はこれよりも高いからこれを空氣中に放置すると潮解する。

液體に於ける氣體の溶解 氣體がその飽和溶液と平衡に於てあるときは二成分が二相で平衡を保つてゐるのであるから二個の自由度をもつてゐる、故に氣體の溶解度即ち

その飽和溶液の濃度は温度及び壓力の二つが定まつて初めて確定するのである。一定の温度に於ても氣體の溶解度は壓力によつて變ることは相律の教へる所であるが壓力と溶解度との關係は相律の與る所でない。併しながら William Henry (1803) が實驗的に發見したヘンリーの定律によると液體に溶解する氣體の量は一定の温度に於てはその壓力に比例するのである。

氣體の溶解度は普通に液體の 1 c.c. 中に溶解する氣體の體積を N.T.P. の體積に換算したもので表され、これを氣體の吸收係數といふ。氣體の體積は壓力に逆比例するものであるから、ヘンリーの定律によれば氣體の溶解する體積は壓力に無關係となる。例へば壓力が 2 倍になれば 2 倍の氣體が溶解するがこの氣體の體積は以前と變りはない。

ヘンリーの定律は溶解度の小さい氣體にあてはまるけれども溶解度の甚だ大なる氣體にはあてはまらない。

氣體の溶解度は温度が昇るに随つて減少する。例へば酸素の吸收係數は 0° 及び 1 atm. に於て 0.0489 であるが 100° 及び 1 atm. に於ては 0.0170 である。

氣體混合物よりの各氣體の溶解度はその分壓に相當するものである。¹⁾ 例へば空氣の各成分の溶解度はその純粹なものとの溶解度と空氣に於けるその分壓とから簡単に計算し得

¹⁾ 二種の氣體の混合物を探れば氣相と液相とに於けるその割合が異なるから三成分系として取扱はねばならぬが便宜上茲で説く

る。第 42 表にその計算の結果が擧げてある。

第 42 表 1 l. の水に溶解する空氣の成分の量 (N.T.P.)

	吸收係數	體積割合	實 驗
酸素	1000 × 0.0489	× 0.21 = 10.27 c.c.	} 10.19 c.c. 18.99 "
窒素	1000 × 0.0239	× 0.78 = 18.65 "	
アルゴン	1000 × 0.053	× 0.01 = 0.53 "	

氣體の過飽和溶液 高壓の下で液體に飽和した氣體の上の壓力を減じて、その低壓に相當するよりも超過してゐる氣體は直ちに悉く液體から出で去るものではない、即ち氣體は過飽和溶液を生じ易いものである。これビール、サイダーなどの栓を抜くときに常に經驗する所である。この過飽和状態は無数の氣泡を生ずべき細砂の如き物を加へることによつて破られる。

相互に不溶解の二液體混合物の蒸氣壓 二種の液體とそれ等の蒸氣との三相から成る系は一變系であるから一定の温度に於てはその蒸氣相の組成は一定であらねばならぬ。二種の液體が相互に全く溶解しないときはその蒸氣壓は同一の温度に於ける各液體の蒸氣壓の和に等しい。これ等の蒸氣壓の和が外氣壓に等しい温度に於てこの混合液體は一定組成の混合蒸氣を蒸溜すべきものである。100° よりも高い沸點の液體(水と溶液を作らない)を水と共に熱して 100° 以下で水と共に蒸溜し得るのはこの理によるのである。例へばクロロベンゼンの沸點は 182° けれども水と共に熱す

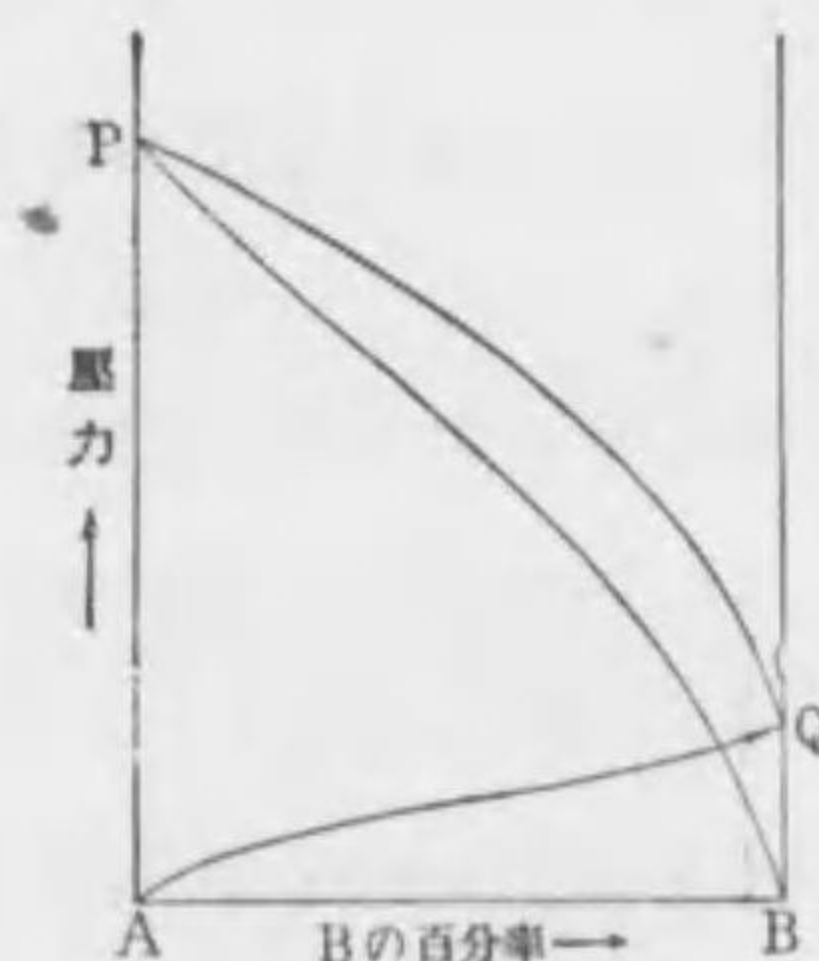
れば 91° 許の温度で蒸溜し得るのは 91° に於て兩液體の蒸氣壓の和が 1atm. に稍超過するからである、即ちこの温度に於て各成分の蒸氣壓は

クロロベンゼン	21.58 cm.
水	54.58 *
	76.16 *

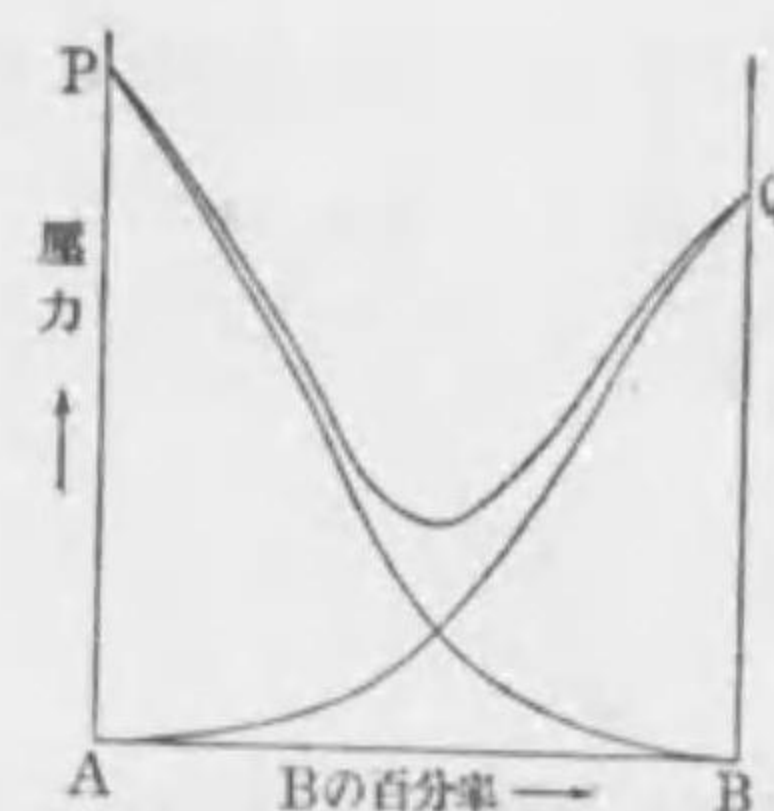
相互溶解度に制限ある二液體混合物の蒸氣壓

水とエチルエーテルとの如く各が他を或程度に溶解し二液相をなしてゐる場合には三個の相が存在するから、それは一變系であつて一定の温度に於ては壓力も兩液相及び蒸氣相の組成も一定である。兩液相の組成は相互に甚だ大いに異なるがその各相から單獨に生ずる蒸氣の壓力も組成も相互に同一であることは勿論である。平衡に於てあるこれ等兩溶液を共存溶液といふ。共存溶液の蒸氣壓は各純液體の蒸氣壓の和よりも常に小さいが、何れのものよりも大きい或は兩者の中間にある。

完全に相溶解する二液體溶液の蒸氣壓 この場合に於ては一個の液相と蒸氣相との二相しかないからこれは二變系である。同一の温度に於てもこの系の蒸氣壓は溶液に於ける兩液體の割合によつて變ずる。溶液の組成と蒸氣壓との關係は第41圖から第43圖までに示してあるやうに三種類ある。PQ は溶液の蒸氣壓を表し、AQ 及び BP はそれぞれ成分 A 及び B のその分壓を表す。第一の場合に於ては



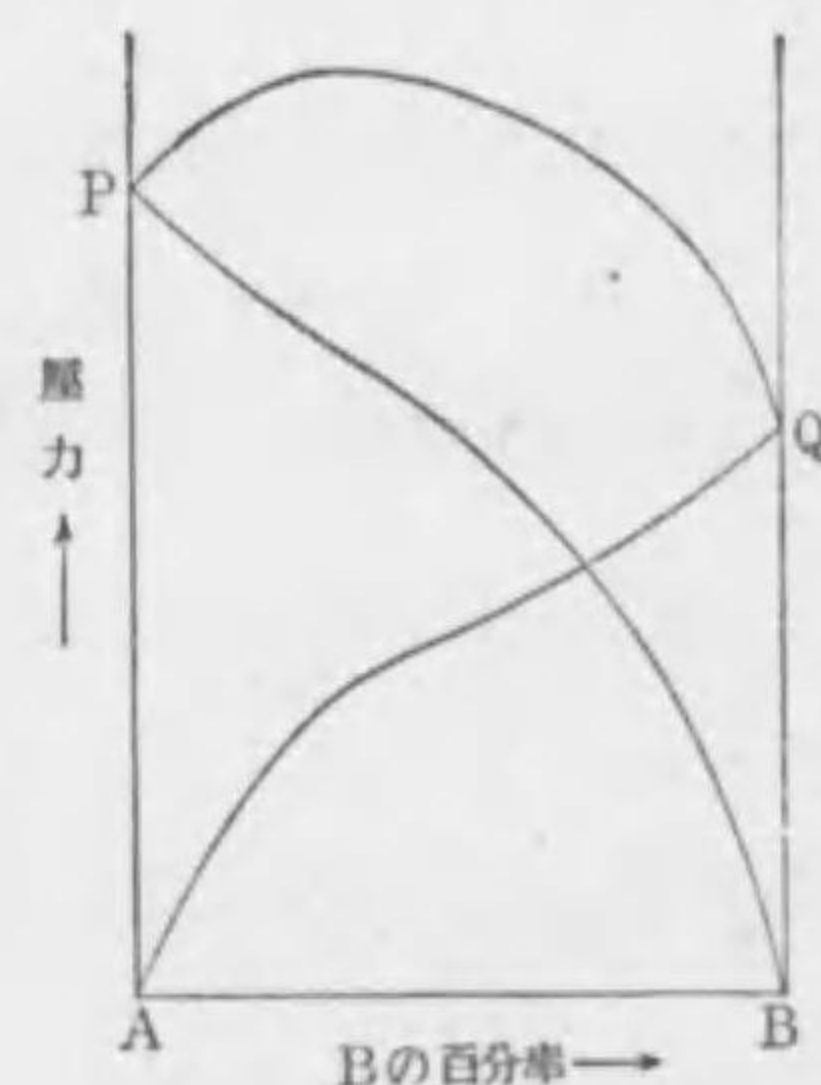
第41圖:— 二液體溶液の蒸氣壓の第一例



第42圖:— 二液體溶液の蒸氣壓の第二例

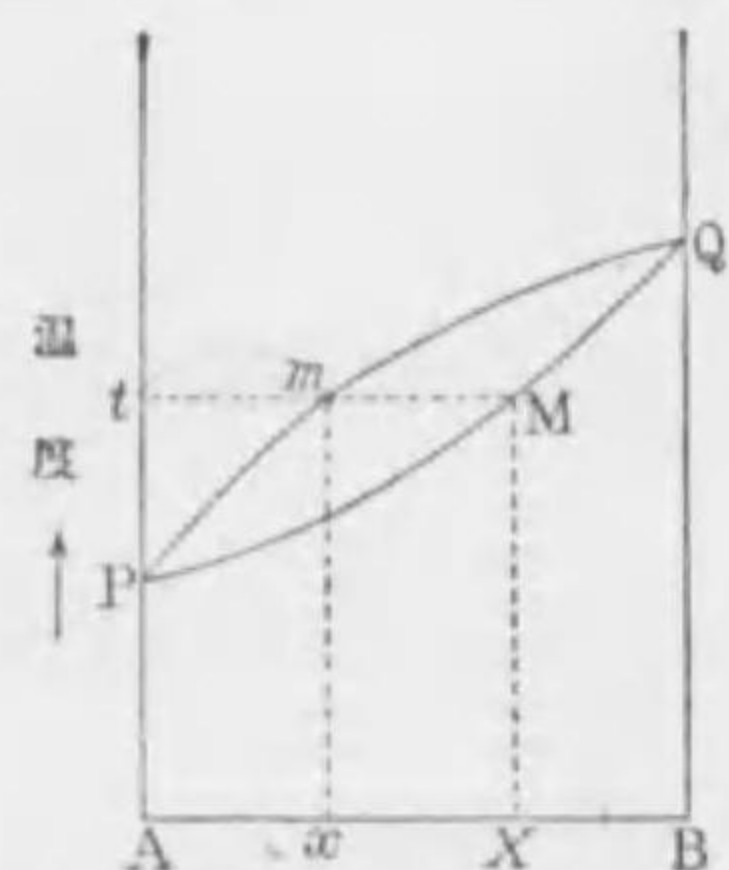
蒸氣壓は一つの液體のそれから他の液體のそれまで漸次に變じ第二の場合に於ては蒸氣壓に極小あり、又第三の場合に於てはそれに極大がある。

二液體溶液の沸點 前節に於て説いたやうな溶液が一定壓の下に於ける沸點とその組成との關係を表す曲線は組成と蒸氣壓の曲線に相當して三種あるべきである。



第43圖:— 二液體溶液の蒸氣壓の第三例

前節の第一の如き場合に於ては B の百分率と沸點との關係は第44圖の PMQ の如き曲線で表される。P は純粹な A の、Q は純粹な B の沸點である。今 B の X% の溶液の沸點 t を表す M 點を通して水平線を引



第44圖:— 二液体溶液の沸點の第一例

きその上にこの沸點に於ける蒸氣の組成Bの $x\%$ を表す m 點を求めれば、かくの如き m 點の軌跡は PmQ の如き曲線となるであらう。この様な場合に於ては蒸氣相に於けるAの割合は液相に於けるそれよりも大きいから蒸溜によつて先づ原液よりもAに富んだ液体が得られる。残つてゐる

液体は漸次Bに富むやうになり沸點は漸次上昇する。この場合に於ては蒸溜を繰返すか或は適當な装置を用ひて兩液体を分離し得るのである。

前節の第二の場合の蒸氣壓曲線に相當する沸點曲線は第45圖の PMQ の如き曲線で表される。¹⁾ Bの $X_0\%$ よりもAに富んだ溶液を蒸溜すれば残れる溶液中のBの割合を漸次増加して沸點は昇り、遂にBの $X_0\%$ の溶液に達すれば溶液も蒸氣も同一の組成を有するが故に恰も一種の純液体の如くに t_0 の温度に於て悉く蒸溜する。若し最初の溶液がBを $X_0\%$ よりも多く含んでゐるならば蒸氣相に於て液相に於けるよりも多くのBを含み、而して蒸溜が進むに随つて残れる溶液中のAの割合を増加し漸次沸點は昇り遂にBの $X_0\%$ を含むに

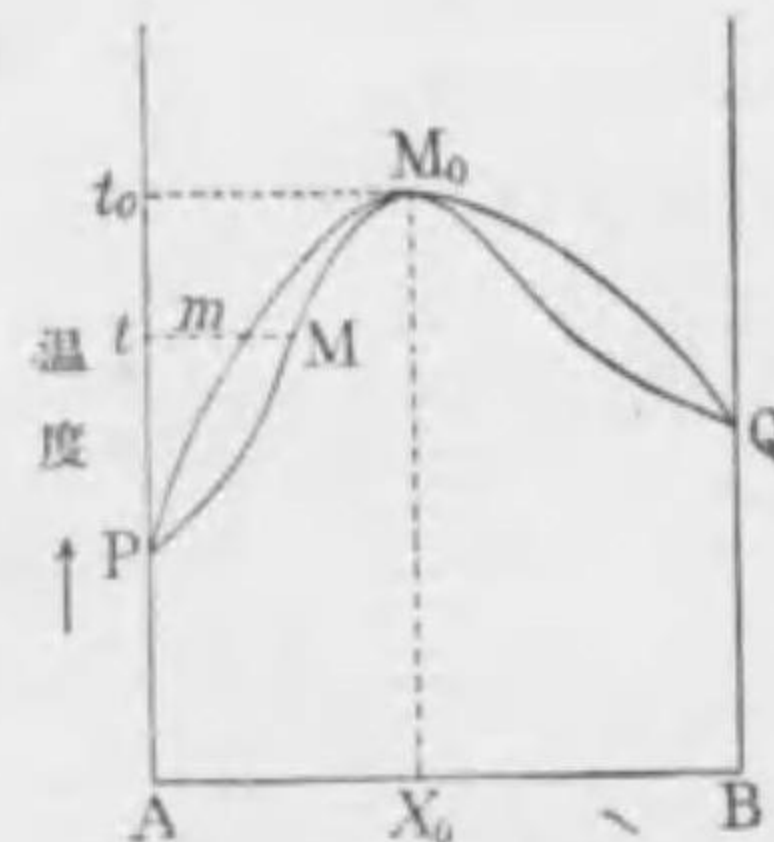
¹⁾ 此に相當といふも只型式に就ていふのみ。

至れば、上述の關係によつて残つてゐる溶液は悉く t_0 の温度に於て蒸溜する。

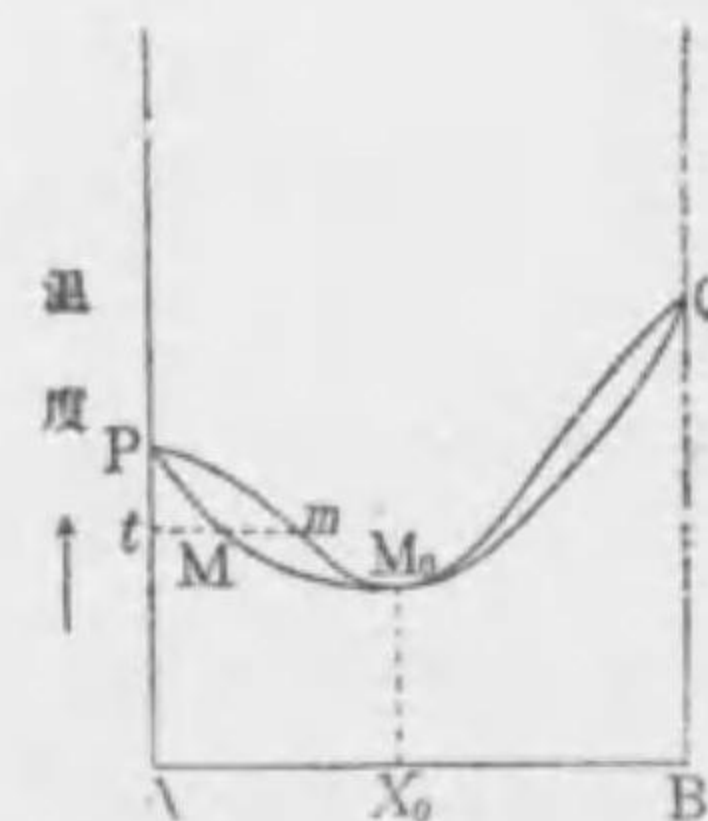
この種類の溶液はBの $X_0\%$ よりも濃厚な溶液を或は稀薄な溶液を蒸溜しても沸點は漸次上昇し遂に一定の温度に於て一定組成の溶液を蒸溜するのである。この温度及び溶液の組成は壓力によつて少しく變更する。この場合の例を第43表に擧げる。

第43表 極大沸點の溶液

溶 液		沸 點 (1 atm.)			X_0 (Bの%量)
A	B	A	B	溶 液	
水	硝 酸	100.0°	86°	120.5°	68
水	鹽化水素	100.0	-85.0	110	20.24
水	沃化水素	100.0	-35(約)	127	57
クロロフォルム	アセトン	61.2	56.4	64.7	20
クロロフォルム	醋酸メチル	61.2	56	64.5	22



第45圖:— 二液体溶液の沸點の第二例



第46圖:— 二液体溶液の沸點の第三例

前節の第三の場合の蒸氣壓曲線に相當する沸點曲線は第46圖の PMQ の如き曲線で表される。最初溶液が正に X_0 の組

成を有したならば溶液が悉く極小温度に於て蒸溜すべきであるが、これは甚だ不安定なもので何かの事情でその組成に少しでも変化を生ずるならば第一の場合の如くにA或はBを分離し得るであらう。

第44表 極小沸點の溶液

溶 液		沸 點 (1 atm.)			X ₀ (Bの%量)
A	B	A	B	溶 液	
水	エチル=アル コール	100.0°	78.3°	78.15°	95.57
ピリヂン	水	115	100.0	92.5	41
ベンゼン	エチル=アル コール	80.2	78.3	68.25	32.36
アセトン	二硫化炭素	56.4	46.2	36.25	66

演習問題

(1) 水の1l.はN.T.P.に於て炭酸ガスの1l.を吸収するとせば5 atm.の下では炭酸水の350 c.c.中に幾グラムの炭酸ガスが含まれるか。

(2) 酸素の1體積及び水素の2體積の混合物をN.T.P.に於て水の500 c.c.に溶解するときは溶解した兩氣體の體積百分率は如何、0°に於て酸素及び水素の吸収係数はそれぞれ0.0489及び0.02163である。

(3) 水と二臭化エチレンとは相互に不溶解である。兩液體の混合物は1 atm.に於て91°で沸騰する。この温度に於ける水蒸氣壓は545 mm.である。蒸溜液の百分組成は如何。

(4) 蟻酸と水とは無制限に溶液を作る。これ等の溶液の蒸氣壓の曲線には蟻酸の73%の所に極小點がある。蟻酸の50%溶液を蒸溜するときの状況を述べよ。

(5) 恆沸點を有する溶液を純液體と如何にして區別し得るか。

第17章 相 律

二成分凝縮系

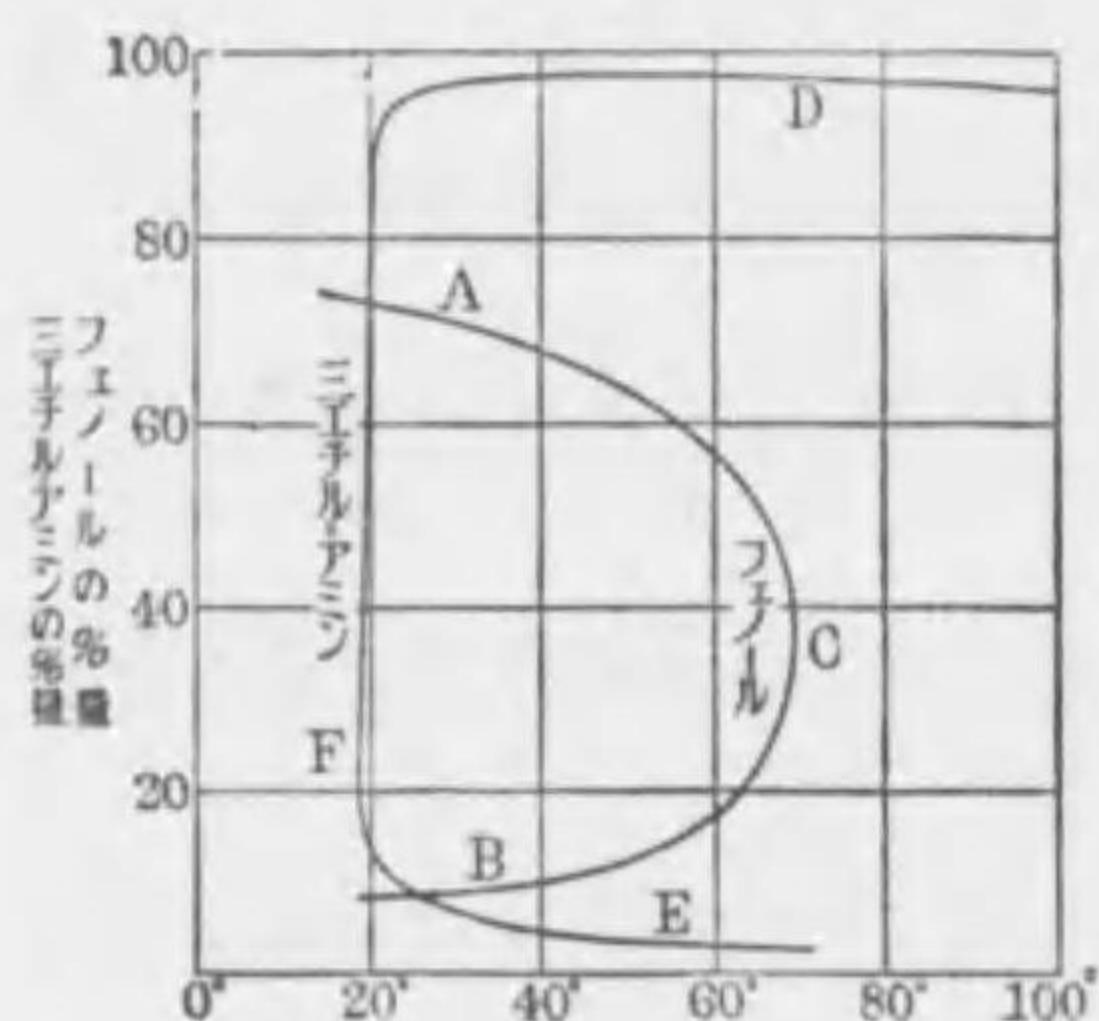
緒論 氣相の存在せざる所の系を凝縮系といふことは既に述べた。液體及び固體は壓力によつてその體積を變ずることが微小であるから壓力に非常に大きな變化がない限りは凝縮系の平衡を論ずるに當つて平衡を定める所の因子中から壓力を除外することができる。大氣壓の下で液相と液相、液相と固相、固相と固相との間の平衡を研究するに當つては空氣の存在を無視して凝縮系と假定しても一般に著しい誤を生ずることはない。

凝縮系に於ては變數は温度と成分の濃度とのみであるから、この場合には相律の式を次の如く變ずることができる：

$$F = C + 1 - P.$$

故に二成分凝縮系に於ては三個の相があれば不變系と成り二個の相があれば一變系と成るのである。本章に於ては二成分の凝縮系の平衡に就て論ずる。

液體の相互溶解 二種の液體相互の溶解度に制限があつて各々が他で飽和して二液相を作るときはこれ一變系である。故に一定の温度に於ては兩液相の組成はそれぞれ一定するのである。温度が變すれば兩液相の組成も變ずる。温度が昇るに隨つて相互溶解度が増加する場合に於ては兩液相の組成は漸次接近し或温度に至つて遂に兩液相は同一

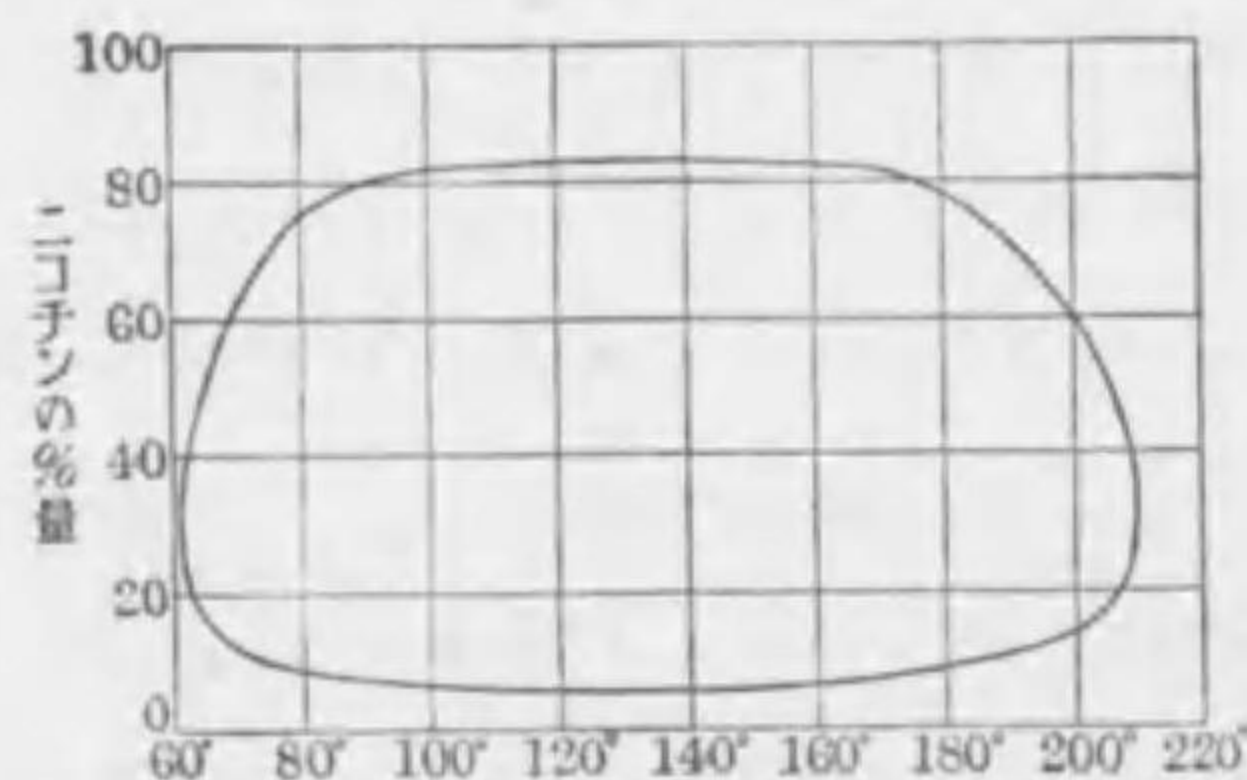


第47圖:— 水とフェノール或は三エチルアミンとの臨界完溶温度

の組成を有し、即ち全く同一の物となる。それより高い温度に於ては兩液體は無制限に溶液を作るのである。かゝる温度を臨界完溶温度といふ。第47圖のACBは水とフェノールとの場合で、ACはフェノールに於ける水の溶液、

BCは水に於けるフェノールの溶液である、而してCに於て相一致する。Cは68.3°で水とフェノールとの臨界完溶温度である。臨界完溶温度が低い温度の方にある場合もある。第47圖のDFEは水と三エチルアミンとの例で、その臨界完溶温度は19°である。

又高低二つの臨界完溶温度があつてその中間の温度に於て相互溶解に制限がある場合もある。第48圖は水とニコチンの一例で、その



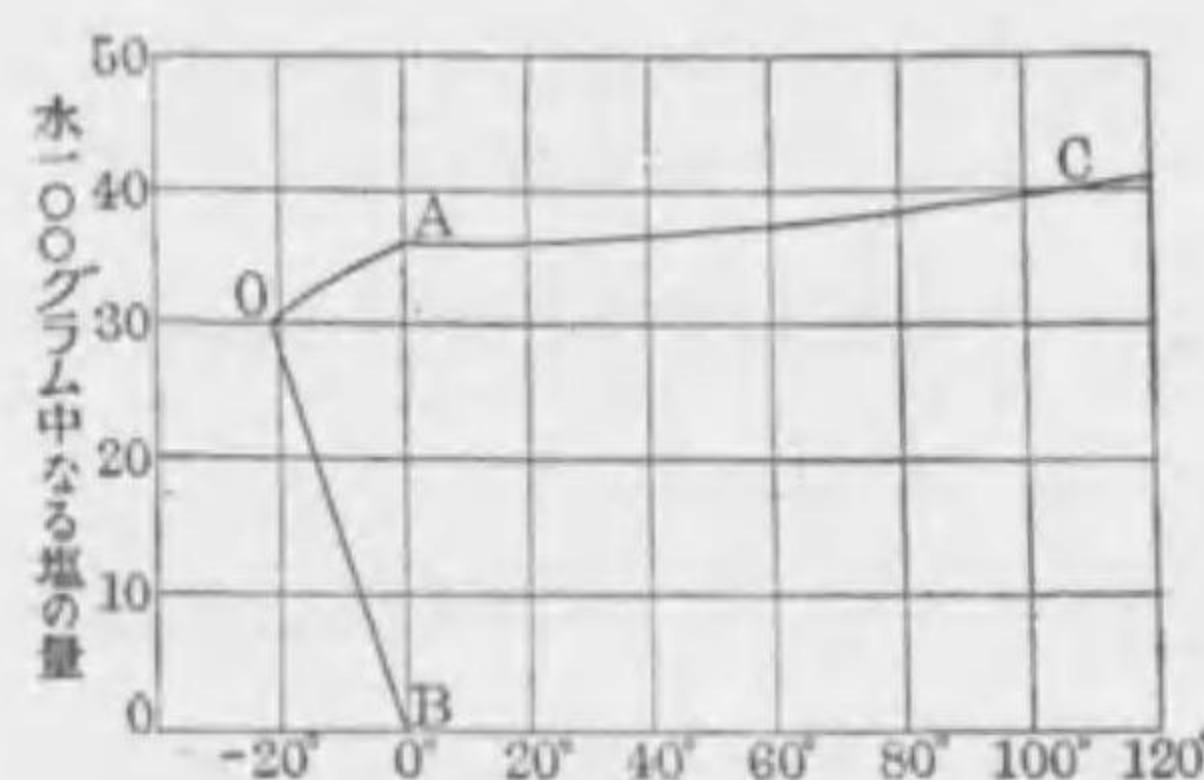
第48圖:— 水とニコチンの臨界完溶温度

臨界完溶温度は203°と61°とである。

液體に於ける液體の溶解には過飽和の現象は殆どないと見てよい。

液體に於ける固體の溶解 液體に於ける固體の溶解に就ては種々な場合があるけれども今茲には鹽化ナトリウムの水に於ける溶解の實例に就て種々の關係を説明する。

この鹽の結晶とその飽和溶液とが平衡を保つてゐる系は



第49圖:— 水に於ける鹽化ナトリウムの溶解

一變系であるから各温度に於て溶液の組成はそれぞれ一定なるべきものである。種々の温度に於て鹽化ナトリウムの飽和溶液の濃さ(茲

では水100g.中のNaClのグラム量)を測定して圖表すると第49圖のOACなる溶解度曲線が得られる。この曲線はA點に於て急激にその方向を變ずることを見る。溶解度曲線に於てかくの如き點の出現するのはその温度に於て溶液と平衡を保つ所の固體即ち液底體が別の物に變じたことを示すものである。この場合の液底體を調査するとACはNaClなる無水鹽の溶解度曲線で、OAはNaCl·2H₂Oなる水化鹽の溶解度曲線であることがわかる。このA點(+0.15°)はこれ等二種の固體の轉移點である。

NaCl·2H₂Oに就て飽和せる溶液を漸次冷却するとその溶解度は漸次減少して水化鹽を析出して遂にその飽和溶液の氷點に達して氷の析出が始まる。然るときは茲に三個の相が存在して不變系となる、而してそれからこれを冷却せしめん

としても三個の相の存在する間はその温度を變ずることなく又溶液の組成も變化しない。これを冷却せしめんとすれば氷が益々析出し、その氷となつた水中に溶解してゐた鹽は析出するのみである。この温度は -21.2° で溶液の濃さは 28.9 であつて圖の O 點がこれを表す。

上述の如き關係のものであるからこの O 點が表す所の溶液を取つてこれを冷却せんとすればその全體がその一定温度に於て固體と成り、又その固體を温めんとすればその全體がその一定温度に於て液體と成る。かくの如き固體を含氷晶といひ、その温度を含氷晶温度といふ。含氷晶は混合物であつて化合物でないことは上述の關係から明かである。

B 點は純水の氷點で、BO は不飽和溶液の氷點即ち氷と不飽和溶液とが平衡を保つ所の一變系を表すものである。

氷と食鹽との二種の固相より成る系は 0° に於ては不安定のものであるから、これ等を混すると氷は熔融してその水に食鹽を溶解して安定な平衡状態に達せんとする。氷の熔融も食鹽の溶解も熱を吸収するからこの系の温度は自ら降下して遂にその含氷晶温度に至らんとする。これが氷と食鹽との混合物が寒劑として用ひられる所以である。

含氷晶の存在する間は温度が一定不變であるから種々の鹽類の含氷晶は低い恆温を得るために屢々利用せられる。

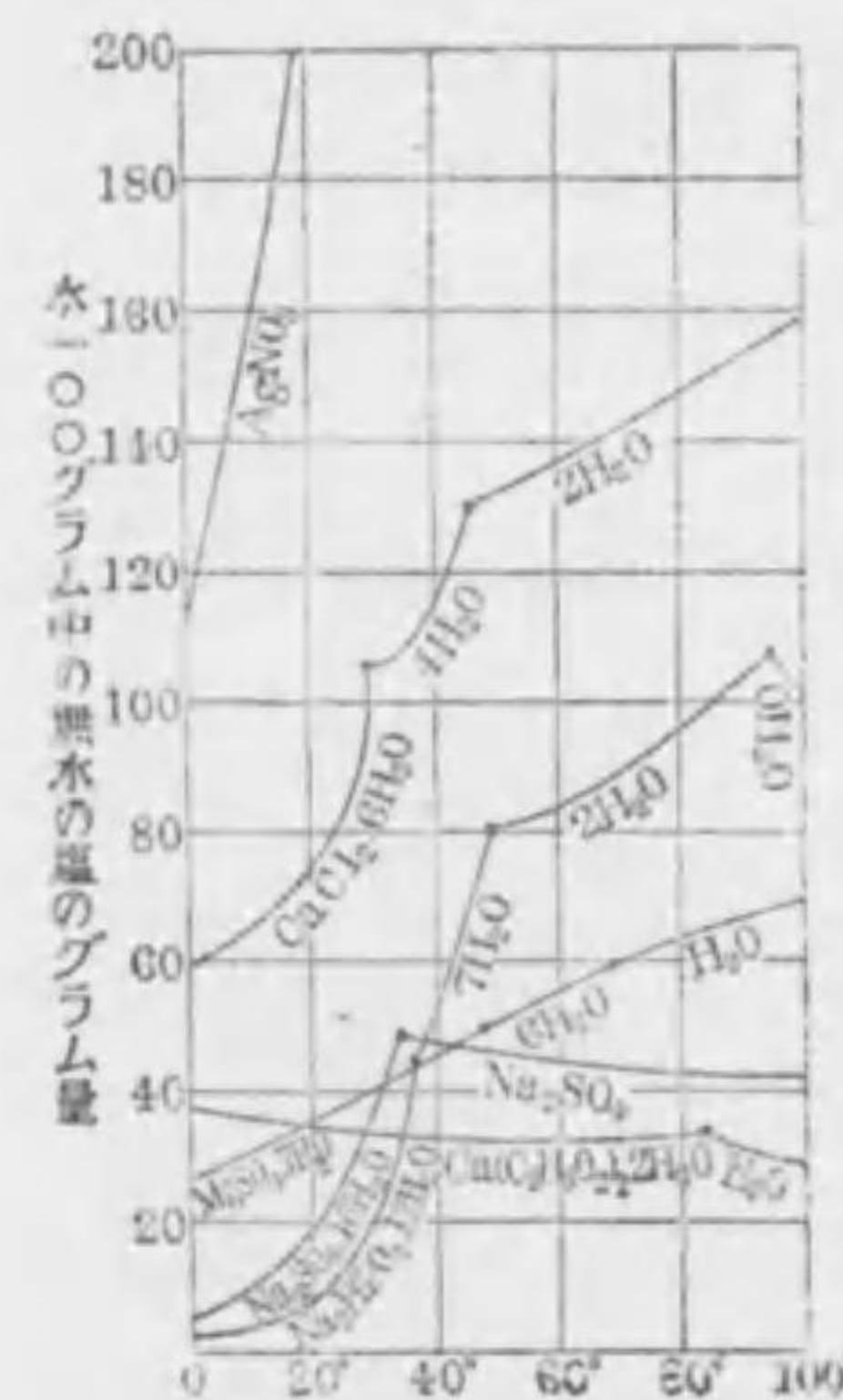
固體の液體に於ける溶解は屢々過飽和の現象を生ずる。過飽和の状態はその溶質の固體の一片を加へることによつて

第 45 表 含氷晶温度及びその組成

鹽	含氷晶温度	水 100g. に對する無水鹽の量	鹽	含氷晶温度	水 100g. に對する無水鹽の量
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-55°	42.5	KCl	-11.1°	24.6
$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-33.6	26	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-7.8	29
$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-21.2	28.9	KNO_3	-2.9	12.2
NaNO_3	-18.5	58.5	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-1.2	4.0

破られ餘分の固體を析出して飽和溶液と成る。

温度及び壓力の影響 固體の液體に於ける溶解度は多くの場合に於ては温度の昇るに随つて増加するがその逆の場合も稀でない。



第 50 圖：— 水に於ける種々の鹽類の溶解度

第 50 圖は鹽類の溶解度の多種多様なることを示すものである。

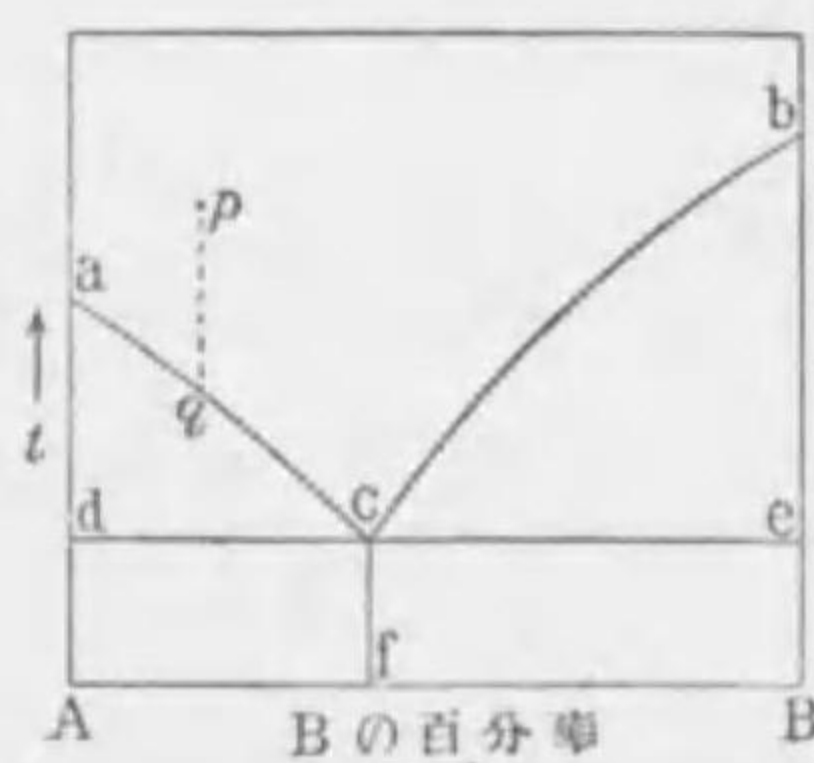
溶解度に於ける壓力の影響はその甚だ高大なるとき初めて現れる。例へば 0° に於て鹽化ナトリウムの水に於ける溶解度は 1 atm. では水 100g. 中に 35.91g. であるが 500 atm. では 36.50g. となり、1000 atm. では 36.99g. と成る。

勿論壓力の増加によつて溶解度の減するものもある。例へば鹽化カドミウムの水に於ける溶解度はそれである。

溶液の兩成分の氷結 溶液の温度が降つて兩成分が

固体として析出する場合の關係に就ては種々の場合がある。兩成分が單獨に結晶する場合、兩成分の化合物が結晶する場合又兩成分の固溶體が結晶する場合などに就て簡単に講述せんと欲する。

兩成分が單獨に結晶する場合 第51圖は兩成分間に化合物も固溶體も生じない場合の平衡關係を型的に示す。A及びBを二成分とし、aをAの氷點、bをBの氷點とする。Aの中にBを溶かした溶液からAが結晶して析出する温度はBの割合が増すに随つて降る。acはその關係を示すものである。今p點が表す温度及び組成の溶液があつて、その温度が降つてq點が表す温度に達すれば初めてAの結晶が析出



第51圖:— 溶液から兩成分單獨結晶の析出

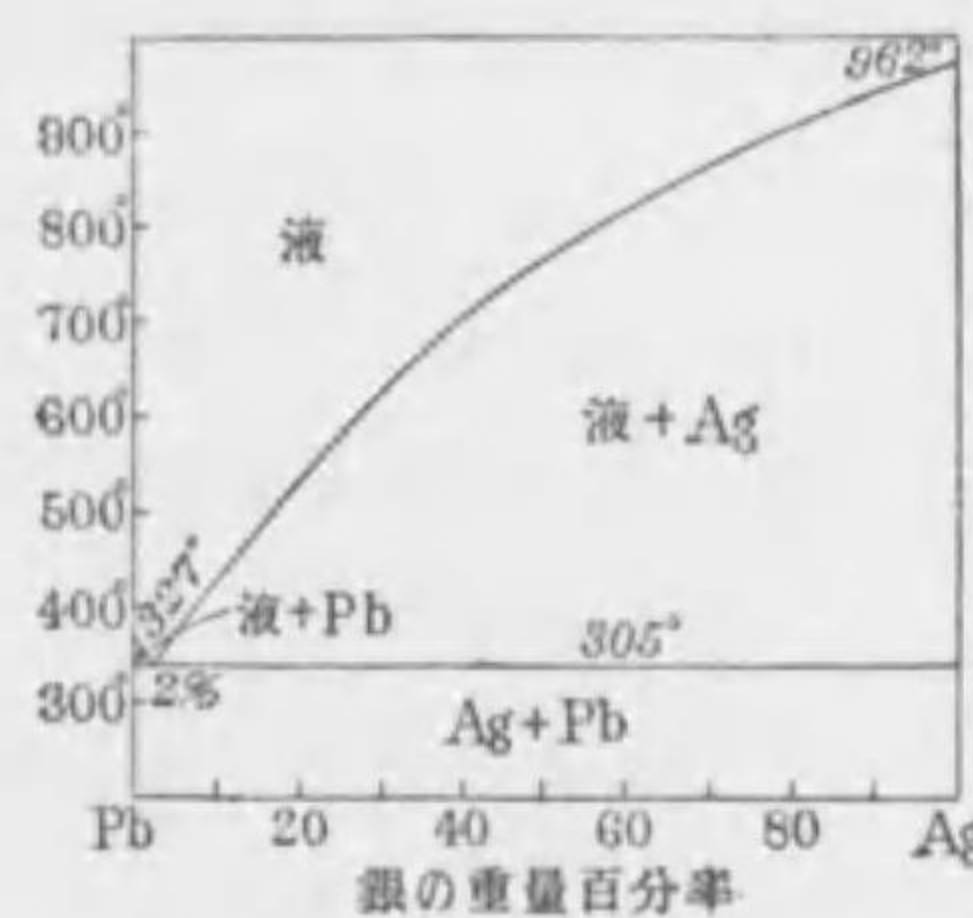
する。Aが析出すれば溶液中のBの割合が増すから氷點即ちAの析出する温度が降り遂にcに達する。同様にbcはBに於けるAの溶液からBの結晶が析出するときの關係を示す。これ等の兩曲線はcに於て交る。即cの温度に於てAもBも共に析出するのであつて茲に三種の相が存在する。この點は不變系を表す、而してこの温度に於て溶液からAとBとが溶液中に於けると同一の割合で別々に結晶するのである。このc點が表す割合の混合物は一定の温度に於て固まり又その一定の温度に於て熔

融する。この温度を共融點といひ、この混合物を共融混合物といふ。曾て説いた含水晶はその成分の一つが氷なる共融混合物に外ならない。

第51圖は四種の領域から成つてゐる、即ち

1. acbより上位の領域は溶液を表す。
2. adcなる領域内の點はその點を通る水平線がacと交る點の表す組成の溶液とAの結晶とから成る混合物を表す。
3. becなる領域内の點は同様に溶液とBの結晶とから成る混合物を表す。
4. dceより下位の領域はA或はBと共融混合物とから成る混合物を表す。

この場合の實例として銀と鉛を採る。第52圖はその平衡

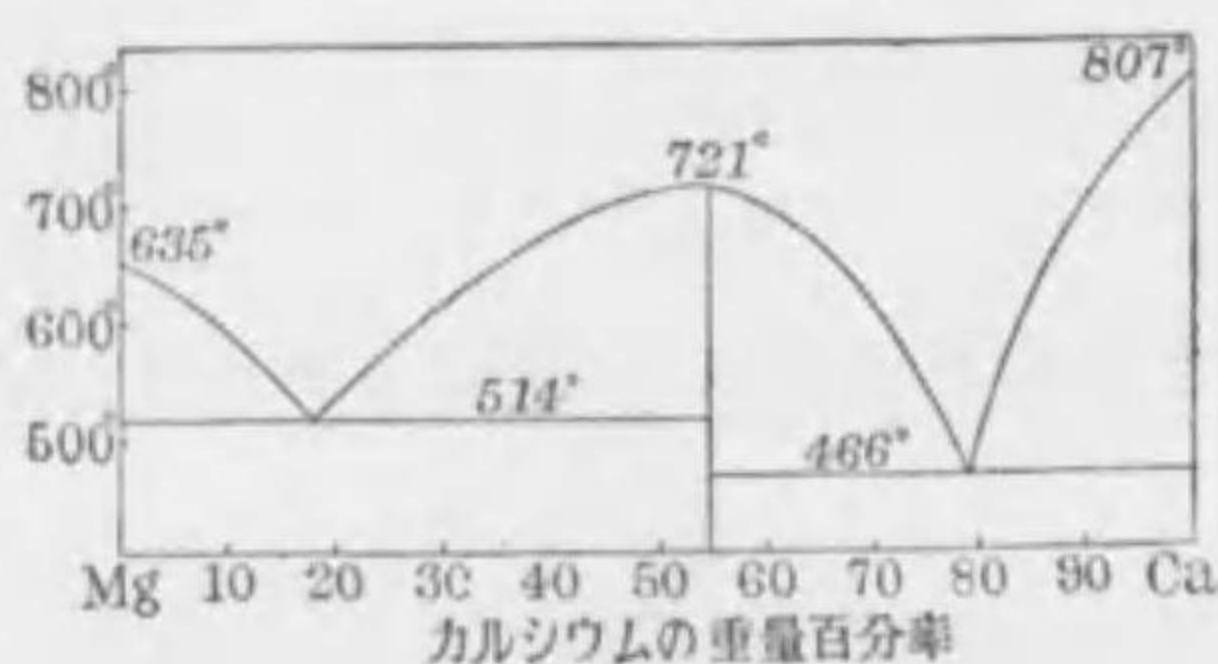


第52圖:— 銀と鉛の平衡圖

圖で種々重要な點の温度が附記してある。共融混合物は重量2%の銀を含んでゐる。微量の銀を含んでゐる鉛から銀を採るために用ひる Pattinsonの方法はその銀を含む鉛を熔融し、先づ析出する純鉛の結晶を分ち取り

最後に共融混合物が残る。この方法では銀を2%以上に濃厚にすることはできない

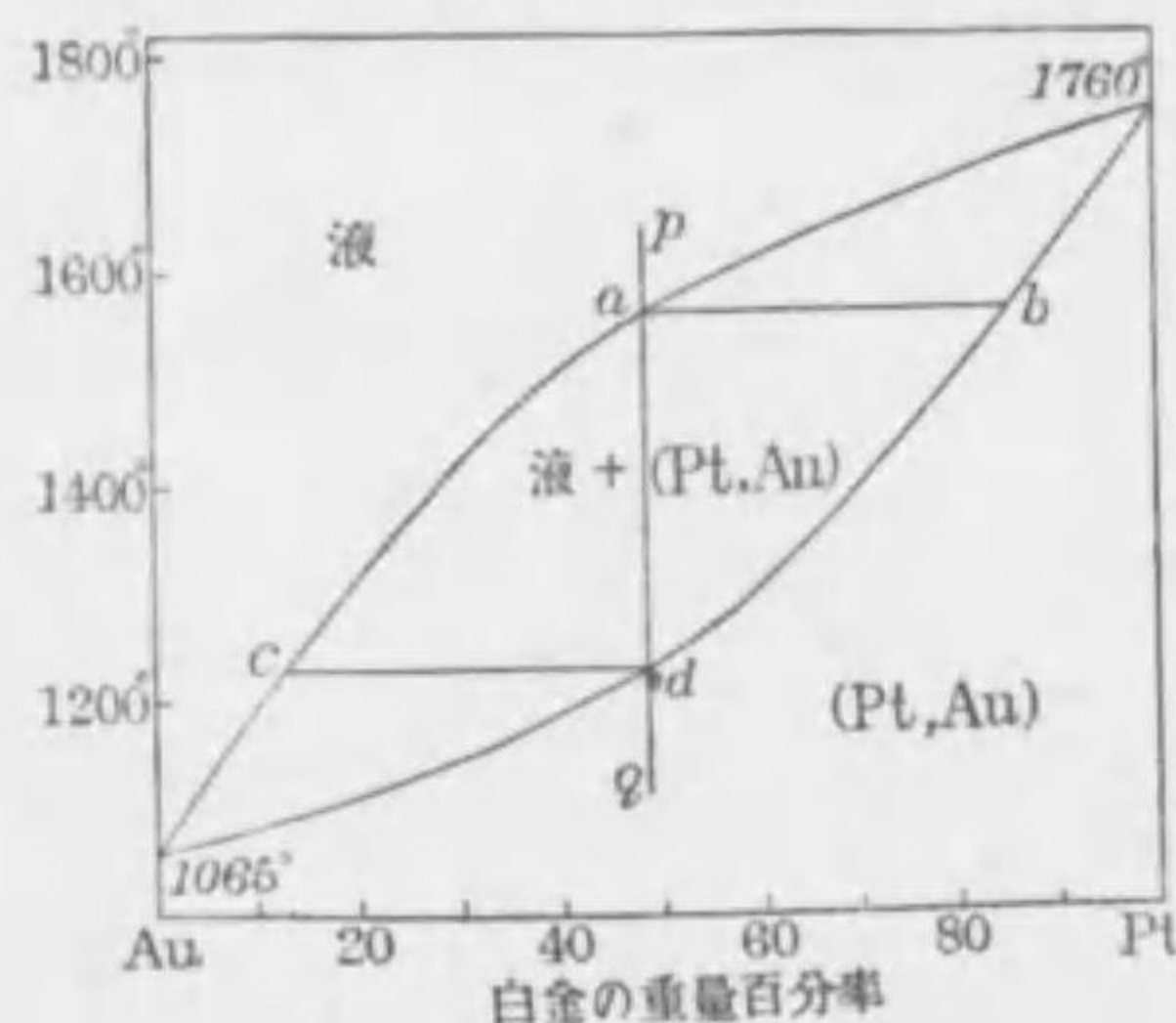
兩成分の化合物を生ずる場合 一つの實例を採つてこの場合を説明する. マグネシウムとカルシウムとは Ca_2Mg_4 なる一種の化合物を作る,而してその融點は 721° である. 第53圖はその平衡圖で,重要な點の溫度は記入してある. この兩



第53圖:— マグネシウムとカルシウムの平衡圖

金屬化合物を一つの成分と看做してこの圖をこれとマグネシウム及びこれとカルシウムとの二種の平衡圖を合せたものと看做することができる,而してその平衡の關係は既に講述した所であるから別に説明を要しないであらう.

兩成分が無制限に固溶體を作る場合 金と白金は無制限



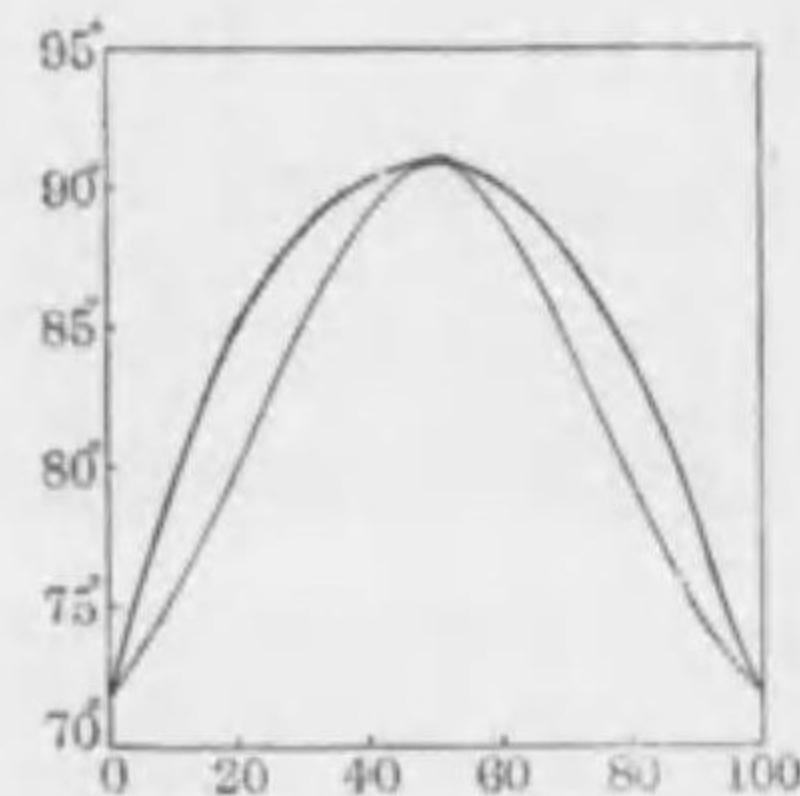
第54圖:— 金と白金の平衡圖

に固溶體を作る實例の一つで,而して第54圖はその平衡圖である. 今 p 點が表す液を冷やすと a に至つて b の組成の固溶體を析出し,それから冷えるに随つて液の組成は ac 線に沿うて變じ,析出する固溶體の組成は bd 線に沿うて變じ遂に cd の溫度に降つて全部が固溶體と成る. 上位の

金屬化合物を一つの成分と看做してこの圖をこれとマグネシウム及びこれとカルシウムとの二種の平衡圖を合せたものと

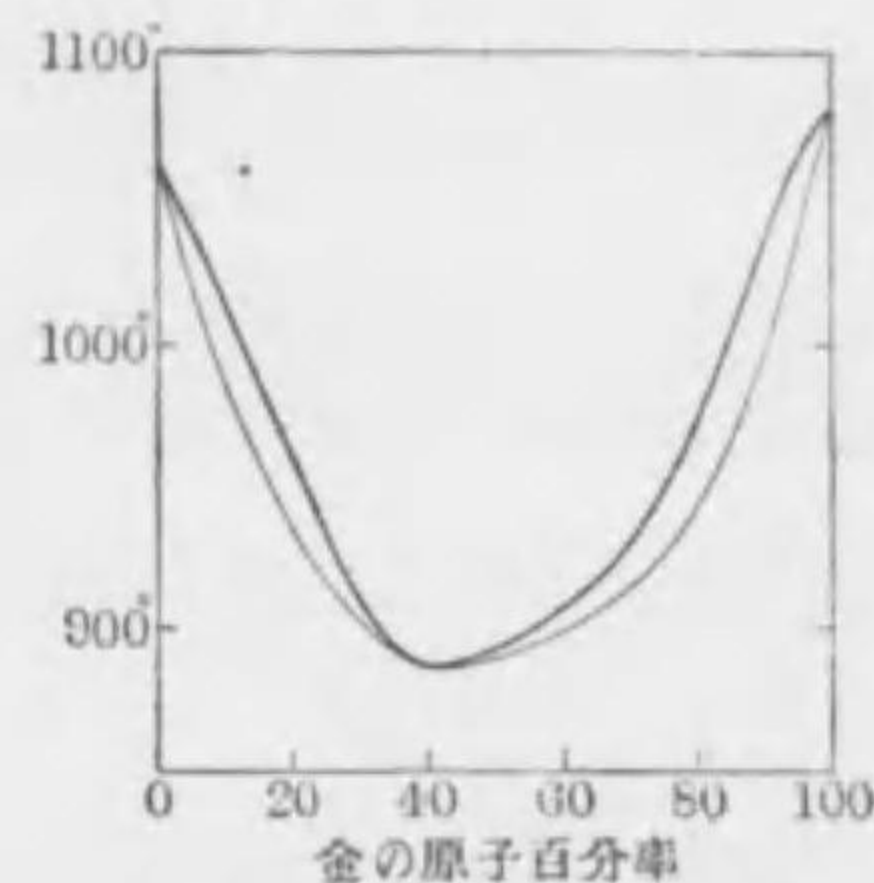
に固溶體を作る實例の一つで,而して第54圖はその平衡圖である. 今 p 點が表す液を冷やすと a に至つて b の組成の固溶體を析出し,それから冷えるに随つて液の組成は ac 線に沿うて變じ,析出する固溶體の組成は bd 線に沿うて變じ遂に cd の溫度に降つて全部が固溶體と成る. 上位の

曲線を液相曲線といひ,下位の曲線を固相曲線といふ. これ等の曲線には極大點或は極小點を有するものもある. 前者の例は r 及び t -カルヴ + キシム [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$] (第55圖)で,後者の例は金と銅(第56圖)臭化第二水銀と沃化第二水銀である.

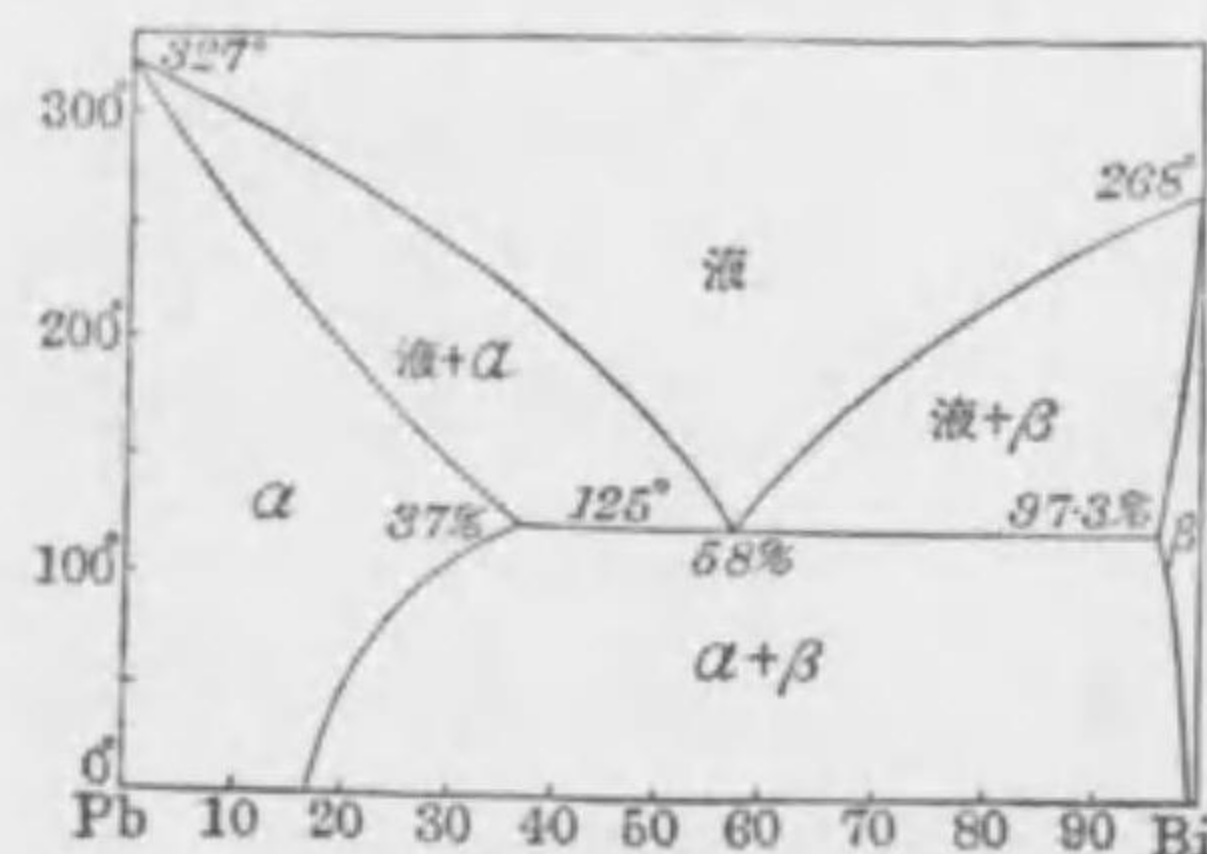


第55圖:— r 及び t -カルヴ + キシムの平衡圖

兩成分の固溶體に制限がある場合 兩成分の各が他によつて飽和した二種の固溶體を作る場合には,その型式は一種ではないが茲には鉛と蒼鉛の實例を採つて只その一例を説く. 第57圖はその平衡圖であ



第56圖:— 銅と金の平衡圖



第57圖:— 鉛と蒼鉛の平衡圖

る. $\text{Bi}58\%$ の液は $\text{Bi}37\%$ の α 晶及び 97.3% の β 晶と平衡にある. α 及び β の飽和晶の組成が溫度によつて變る關係は 125° なる不變系に於ける α 晶及び β 晶を表す點か

らそれぞれ下方に引ける曲線で表される。銀と銅硝酸ナトリウムと硝酸カリウムなどもこの様な関係の固溶体を作る。

以上は只最も簡単な場合に就て説いたのであつて化合物を生ずる場合、固溶体を生ずる場合にも尙大いに複雑なものがあり、又固溶体並びに化合物を生ずる場合もあつて興味あるものも種々あるが茲には省いた。

演習問題

(1) 臭化ナトリウムには NaBr , $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{NaBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の三種がある。次の溶解度測定の数値から二水鹽と無水鹽の轉移温度を圖式的に求めよ。

温度	0°	20°	40°	50°	80°	100°	110°
溶解度	79.5	90.5	105.8	116.0	118.3	121.2	122.7

但し50°以下轉移温度までは二水鹽の溶解度である。

(2) パラトリュイヂンとフェノール系の種々の温度に於ける固相と平衡にある液相の組成は次の通りである：

パラトリュイヂンのモル百分率	氷點	パラトリュイヂンのモル百分率	氷點	パラトリュイヂンのモル百分率	氷點
0.0	40.4°	32.5	20.4	68.0	20.6
5.6	35.5	38.0	25.6	70.1	20.3
11.5	29.0	42.1	28.0	73.3	23.9
15.4	23.5	46.8	29.5	80.3	30.5
18.9	18.1	49.8	30.0	87.5	35.9
21.4	15.4	55.3	28.8	100.0	42.8
25.3	9.5	59.8	27.0		
29.2	15.3	64.1	24.3		

圖式的に共融温度及び共融混合物の組成並びに化合物が成立するならばその融點及び組成を求めよ。

第18章 相 律

三成分凝縮系

結論 三成分系に於ては $C=3$ であるから

$$F=5-P$$

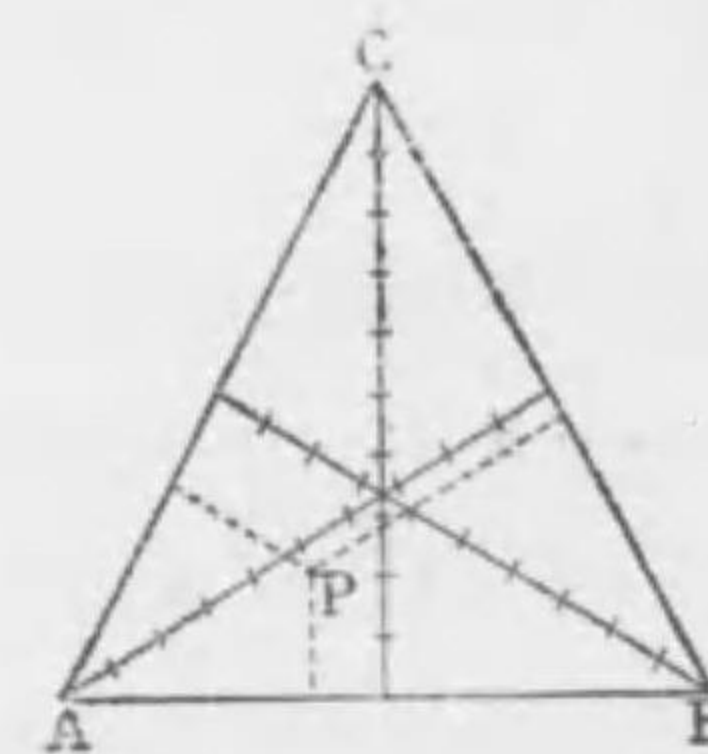
となるが凝縮系の場合には壓力を無視するから

$$F=4-P$$

となつて4個の相の存在で不變系となる。

三成分系の平衡を圖表するに種々の方法があるが正三角形の標軸によるのが最も一般的である。

A, B, C なる三成分の總量を 100 とし三角形の高さによつてこれを表す。三角形内の一點から各邊に下せる垂線の長さの和はその三角形の高さに等しいから三角形内の一點で三成分の各々の百分率を表すことができる。三角形の各頂點はそれぞれ純成分を表し、三角形内の一點から各邊に下せる垂線の長さでその邊に對する頂點が表す所の成分の百分率を示すのである。第58圖のP點はAが50, Bが30, Cが20の組成の系を表す。



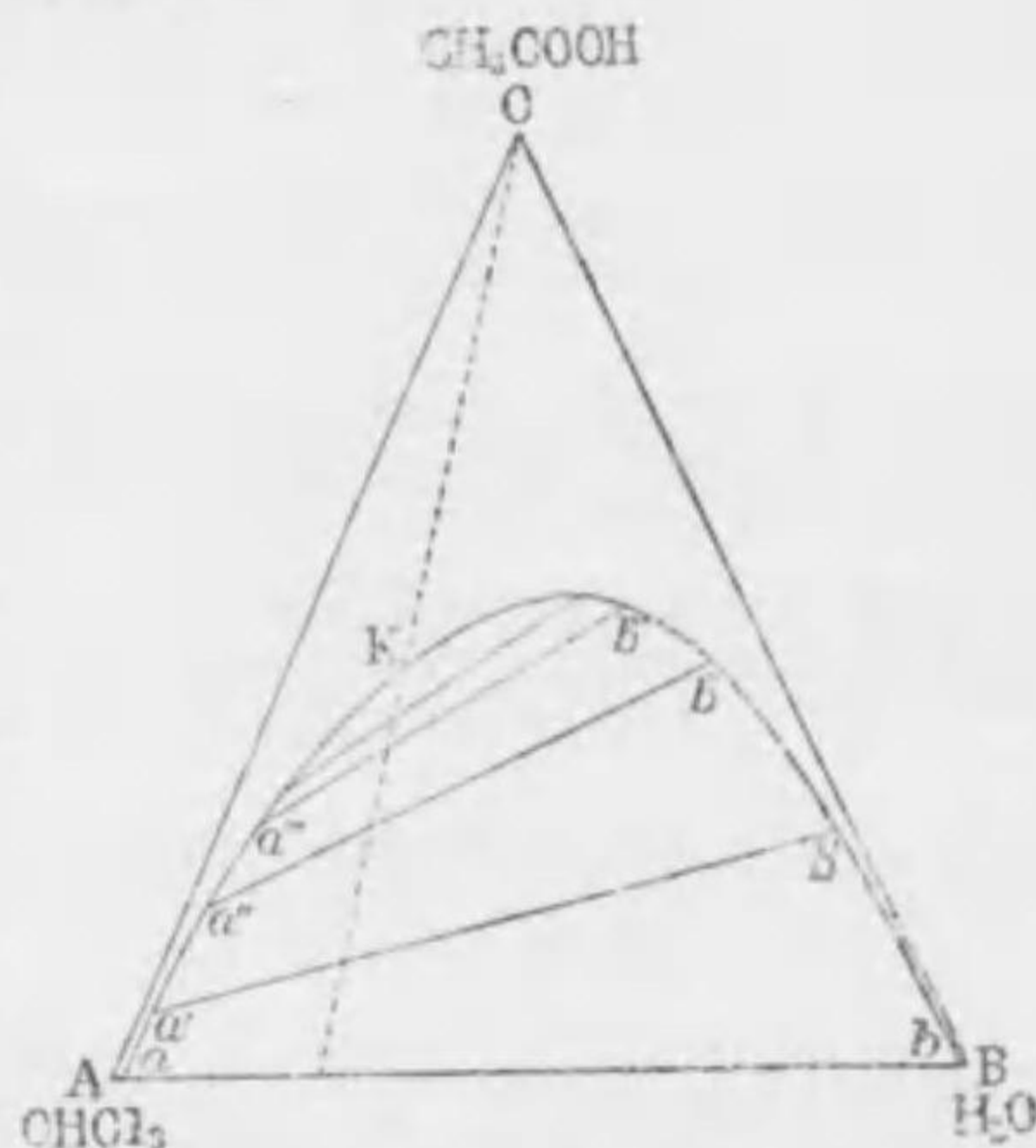
第58圖:— 正三角形標軸

三種の液體の相互溶解 三種の液體を混ずるときは相互溶解度の關係から種々の場合を生ずるけれども茲には

その中の二種の相互溶解には制限があるがその各は第三の液体と完全に溶液を作る場合のみを採る。

水、醋酸及びクロロフォルムの系はその一例である。水とクロロフォルムは各他を少しく溶解するに止まるが、これ等は皆醋酸とは完全に溶液を作る。

第59圖は18°に於けるこの系の相互溶解の平衡圖である。Aはクロロフォルム、Bは水、Cは醋酸を表す。aは水で飽和したクロロフォルム、bはクロロフォルムで飽和した水を表す而して前者は下層をなし後者は上層をなす。これに醋酸を少し加へて振盪す



第59圖:— 水—醋酸—クロロフォルム系の18°に於ける相互溶解の平衡

ると醋酸は兩液相に分配せられて三成分で二液相を作る。二變系であるから温度が一定しても兩相の組成は醋酸を加へるに随つて變る。a', b'; a'', b''; a''', b'''等は兩液相の組成の關係を示す所の共存線である。

圖から分かる様に兩液相の組成は醋酸を加へるに随つて相接近し共存線は漸次その長さを減じ遂に一點Kと成る。

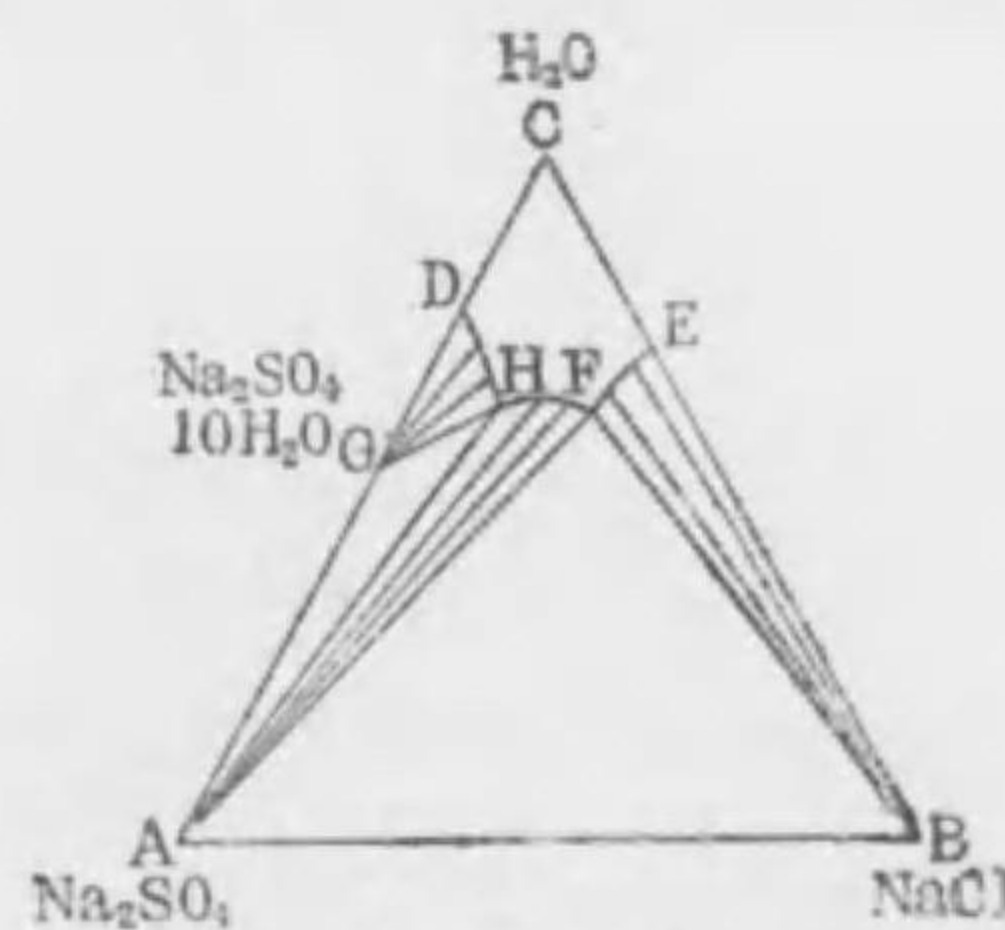
aKbなる曲線は三成分の完全溶液の成立と二液相に分離

する境界線である。その曲線と三角形の兩邊との間の領域内の任意の割合の混合物は完全に溶解して、只一個の液相を作るが、その曲線と他の一邊とに圍まれた領域内の一點が表す割合の混合物はその點を通る共存線の兩端が表す組成の二液相に分かれるのである。

温度が變れば相互溶解度が變り従つて曲線の形状も變ることは勿論である。

二種の共通イオン鹽と水 二種の共通イオン鹽と水との三成分系に於ては複鹽或は固溶體或は兩者を生ずる場合があつて種々複雑な場合もあるが、本書には只簡単な場合のみに就て説き只その概要を示すに止める。

第60圖はNaCl—Na₂SO₄—H₂Oなる三成分系の25°に於ける平衡圖である。組成はグラム量百分率で表してある。Aは



第60圖:— NaCl—Na₂SO₄—H₂O系の25°に於ける平衡圖

Na₂SO₄, BはNaCl, CはH₂Oを表し、GはNa₂SO₄·10H₂Oを表す。EFはNaClの飽和溶液中へ硫酸鹽を少しづつ溶解するときNaClの溶解度を漸次に減じた溶液の組成の變化を表し、Fは遂

に硫酸鹽に就ても飽和した溶液を表す。Na₂SO₄·10H₂Oはその溶液の下では32.383°に於て無水鹽に移轉するのであるが溶液中にNaClが同時に溶け

てゐるとそれよりも低い温度に於て無水鹽に變るのである。Fの溶液の下に於ける硫酸鹽はこの無水鹽である。DHはEFに準ずる曲線で、Hの溶液は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と Na_2SO_4 とを液底體とするものである。HFは Na_2SO_4 のみを液底體とする溶液を表すものである。

溶液を表す曲線上の點からその液底體を表す點に引いた直線は相並んで平衡を保つ二つの相を表す點を結合したもので即ち共存線である。

EFBなる領域内の一點はその點を通る共存線がEFと交る點の表す溶液とNaClなる液底體とから成る系を表し他の二つの同様な三角形内の點も同様なものである。

ABFなる三角形内の一點はFなる溶液と Na_2SO_4 及びNaClの混合物とから成る系を表し、AGHなる三角形内の一點はHなる溶液と Na_2SO_4 及び $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の混合物とから成る系を表す。CDHFEなる領域内の點は液底體のない即ち不飽和溶液を表す。

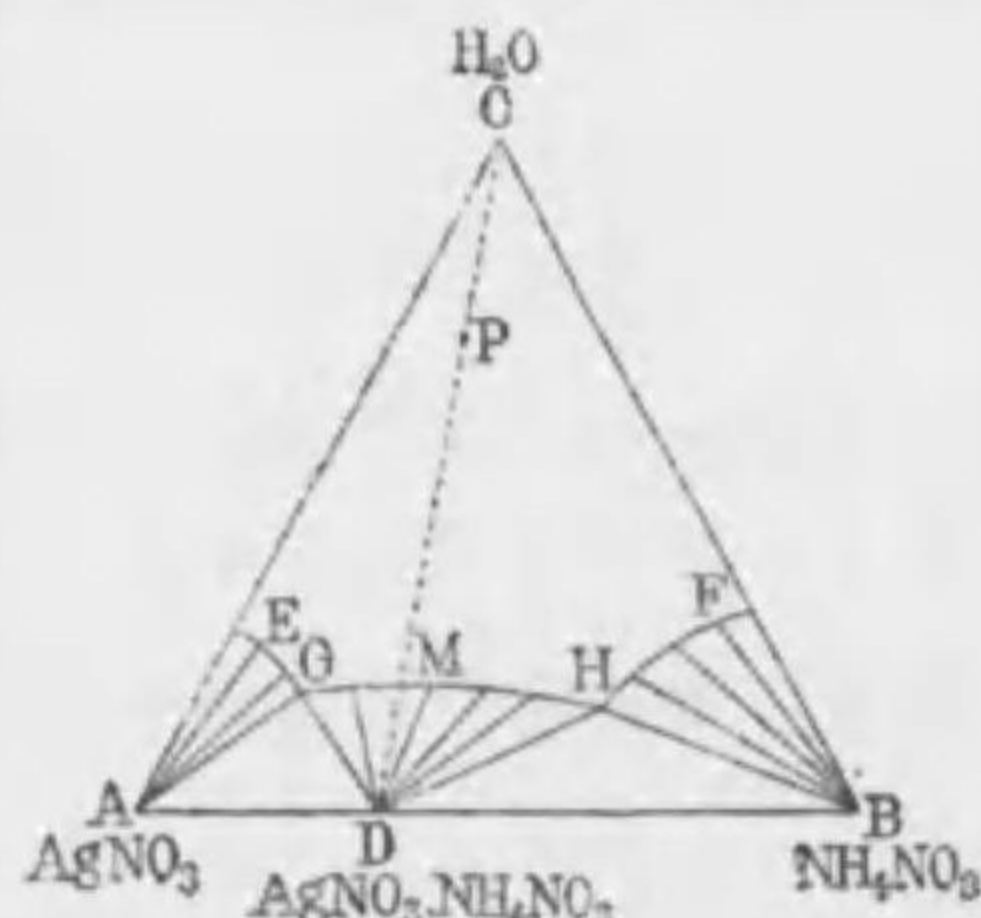
複鹽の生ずる場合 第61圖は $\text{AgNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ なる系の 30° に於ける平衡を表す。この場合には $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ なる複鹽を生ずる。この圖に就ては別に説明を要しないであらう。CD線上の點は總べて複鹽に於けると同一の割合の兩成分鹽を表すことは明かである。

CD線上の一點Pは複鹽と同一の割合に兩鹽を含む溶液で即ち複鹽の不飽和溶液である。この溶液を 30° で蒸發する

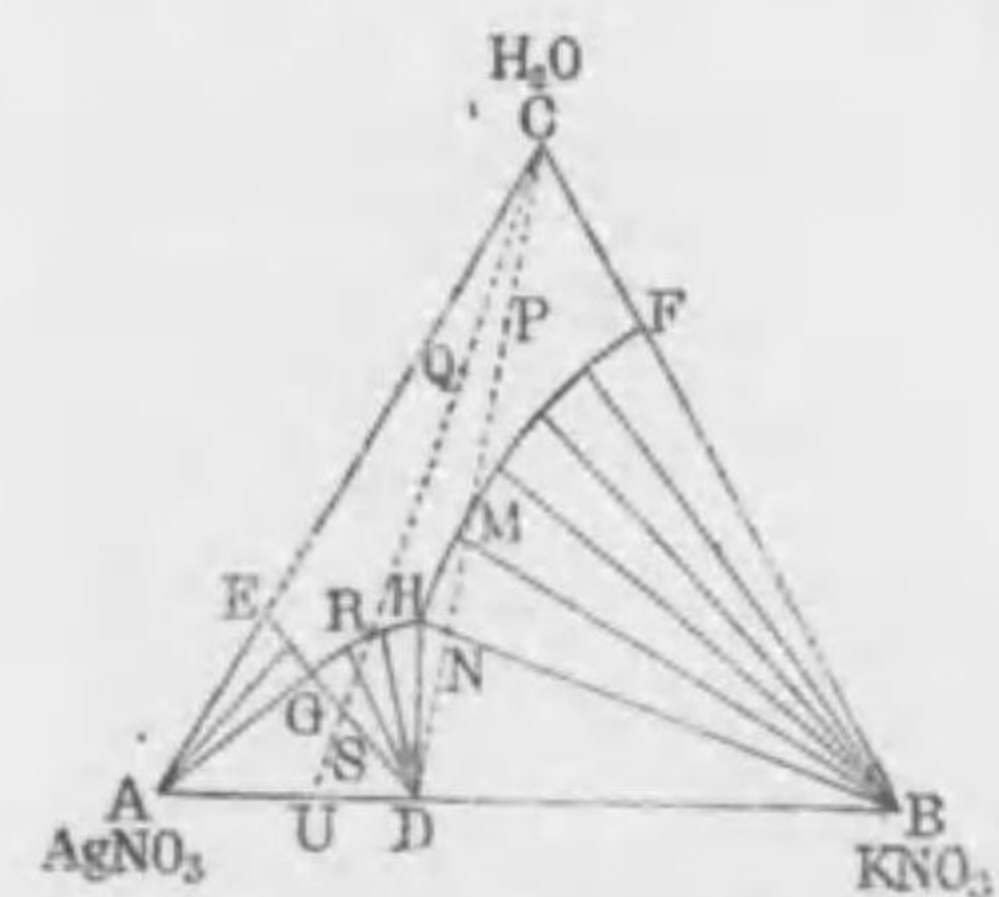
と水の減するに随つて溶液を表す點はPからDの方に向つて動き、それがGH線上のMに達すると複鹽の飽和溶液と成り、それからなほ蒸發を續ければ複鹽を析出して遂に乾涸する。

なほ一例を採る。第62圖は $\text{AgNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ なる三成分系の 30° に於ける平衡圖である。この場合には

$\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ なる複鹽を生ずる。CDなる直線は複鹽と同一割合に兩鹽を含む所の溶液を表し而してそのCMなる部分は不飽和溶液を表す。



第61圖:— $\text{AgNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系の 30° に於ける平衡圖



第62圖:— $\text{AgNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系の 30° に於ける平衡圖

これは KNO_3 の飽和曲線であるから、なほ蒸發を續ければ複鹽でなくて KNO_3 の結晶が析出する、而して溶液の組成はMHに沿うて變じHに達して初めて複鹽の結晶を析出する。複鹽に於けるよりも割合に

今CM線上の一點Pが表す溶液を採り 30° に於てこれを蒸發すると、溶液の組成を表す點はPからMの方に動き、遂にMに達するとHMFなる飽和溶液の曲線と交る。

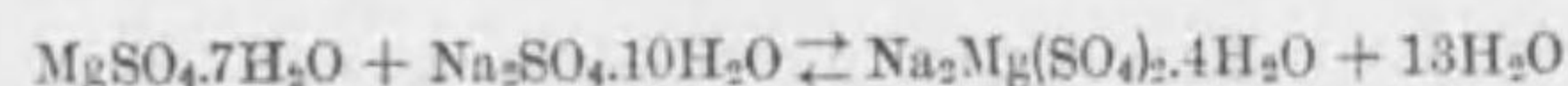
これは KNO_3 の飽和曲線で

AgNO₃ を多く含む所の不飽和溶液例へばQ點が表すが如き物を恒温蒸發すれば複鹽の結晶が得られることは圖から明かであらう。

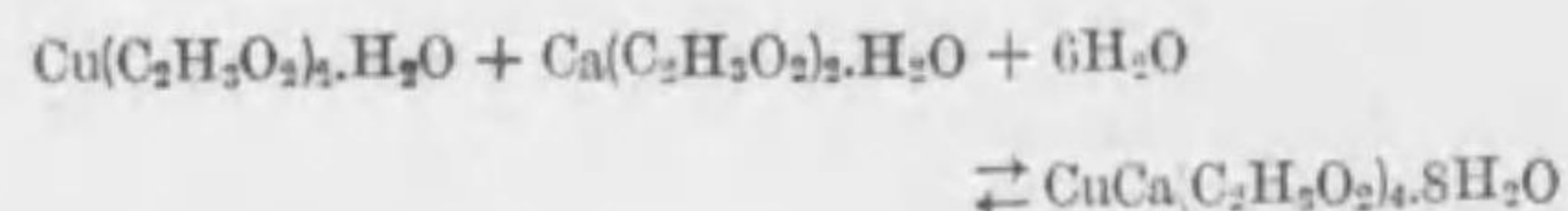
この様な場合は少なくないのであるから複鹽はこれを單に水に溶解して再結晶しても必ずしも精製し得なくて却つて更に不純にすることのあることを忘れてはならぬ。

複鹽の轉移溫度 二種の成分鹽とその複鹽とがその飽和溶液の下にある系は4個の相の存在で不變系である。それから溫度を變ぜんとすれば複鹽が消失するか或は成分鹽の一つが消失するまでは溫度は變り得ないのである。この不變系の溫度は成分鹽の混合物と複鹽とがその安定度を変ずる所の溫度で、これをその複鹽の轉移溫度といふ。

今實例によつてこれを説明する。



この轉移溫度は22°であつて、それより高い溫度に於ては兩成分鹽は溶液の下で共存し得ないで、その一方が消失するまで皆複鹽と成るのである。又それより低い溫度に於ては複鹽は溶液の下で成立し得ないでその成分鹽に分解する。



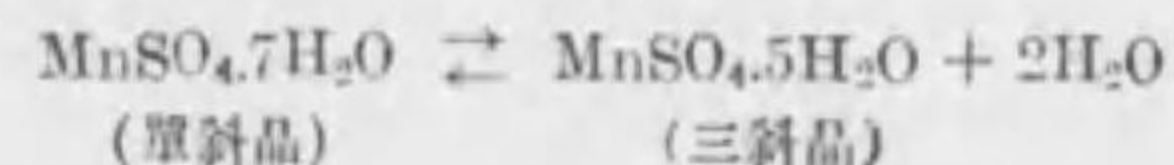
この轉移溫度は77°であつて、この場合では複鹽は轉移溫度以下の溫度に於て安定であるのである。

これ等の兩場合に於て一つは複鹽が轉移溫度以上の溫度

に於て安定であり他はその反對である。これは成分鹽から複鹽が生ずるときに熱を吸収するか或はこれを發生するかによつて定まるのであつて第一の場合には複鹽の生成に熱を吸収し、第二の場合にはその際熱を發生するのである。結晶水が遊離の水と成るときは比較的に多量の熱を吸収するので上の二つの例に於て見るやうに方程式の兩側に就て遊離の水のある方が轉移溫度以上の溫度に於て安定であるのである。故に兩成分鹽の結晶水の和と複鹽の結晶水とを比較すれば何れが轉移溫度以上に於て安定であるかがわかる。

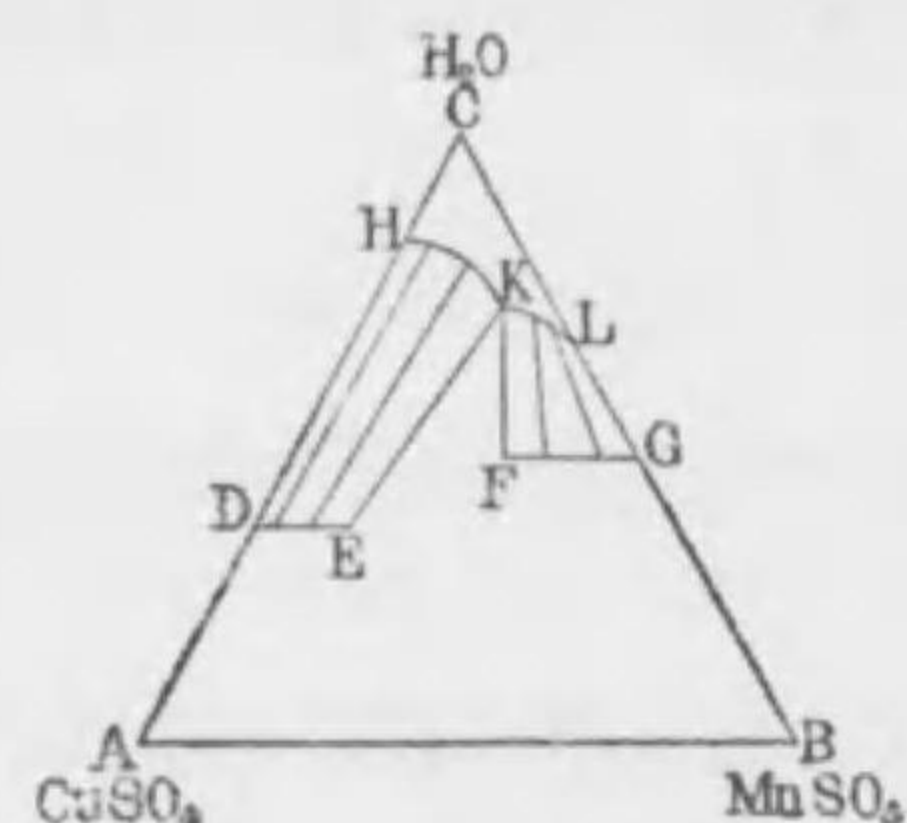
固溶體を生ずる場合 二種の鹽が明礬類に於ける様に如何なる割合でも固溶體を作ることがあるが又相互に制限のある場合もある。今茲には相互溶解に制限ある簡単な一つの實例に就て説く。

硫酸銅、硫酸マンガン及び水の系はその一例である。硫酸銅は常に CuSO₄·5H₂O の組成の三斜晶系に屬する結晶を作る。硫酸マンガンは 8.8° を轉移溫度として次の如く轉移する：



第63圖は0°に於けるその平衡圖である。組成は重量百分率で表してある。DはCuSO₄·5H₂Oを表し、GはMnSO₄·7H₂Oを表す。EはMnSO₄·5H₂Oで飽和したCuSO₄·5H₂Oの固溶體で、FはCuSO₄·7H₂Oで飽和したMnSO₄·7H₂Oの固溶體である。8.8°以下では單獨にはMnSO₄·5H₂Oは成立しないがCuSO₄·5H₂Oの中に

溶けて固溶體を作るときはその固溶體は $5\text{H}_2\text{O}$ をもつて三斜

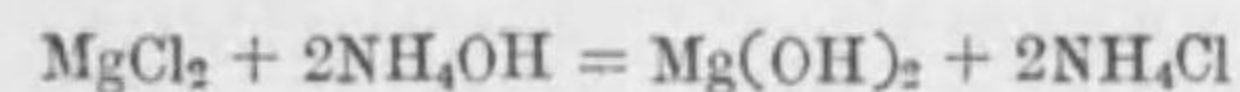


第63圖:— CuSO_4 — MnSO_4 — H_2O 系の 0° に於ける平衡圖

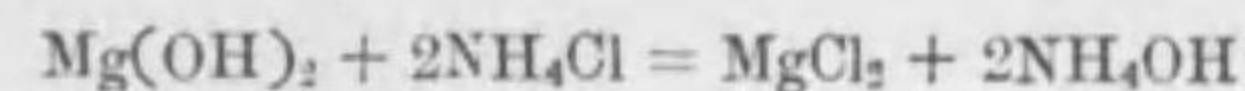
晶を成す。 $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は單獨に成立しないが $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に溶けて固溶體を作るときにはその固溶體は $7\text{H}_2\text{O}$ をもつて三斜晶を成す。 H は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の飽和溶液を表し、L は $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の飽和溶液を表し、K は兩鹽の各が他に就て飽和した兩種の固溶體を液底體として有する溶液を表す。共存線は溶液とその液底體たる固溶體との關係を示してゐるのである。

第19章 化學平衡と質量作用の定律

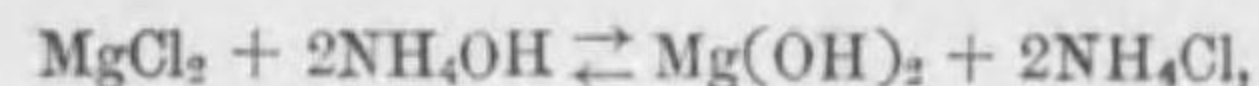
質量作用の定律 化學變化中には可逆的のものが少くない。今一例を採らん、鹽化マグネシウムとアムモニアとを水溶液に於て相混すると次の變化が起る:



併しながらこの水酸化マグネシウムの沈澱は完全でない。これは次の逆反應を同時に生ずるからである。



鹽化マグネシウム溶液中に豫め鹽化アムモニウムを十分に加へて置くときはアムモニア水を加へても水酸化マグネシウムを全く沈澱しない。又水酸化アムモニウムの濃度を大きくすれば沈澱の量が増加する。この系は次の可逆反應で



その反應する物質の濃度の大小によつてその平衡の状態が變るのである。

化學系が平衡に達したときは時間が経過するもその系に少しの變化も認められないのであるが、併しながら物質間の反應が全くなくなつたと見るべきものではない。左から右に變ずる各物質の量は同時に右から左に變じて生ずる物質の量に正に等しくなつたのである。正逆兩反應の速度が正に相等しくなつたときが即ち平衡に達したときである。

C. M. Guldberg 及び P. Waage (1867) は反應の速度と反應する

物質の量との間の関係を明かにした。化学反応の速度は反応する各物質の活動量に比例すといふのである。この活動量とは溶體に於てはその濃度を意味するもので普通には11. 中なるモル數を採るのであるが、濃度を活動量として採ることは理想的の溶體に於て初めて完全に許し得べきことで、實際の場合に於ては活動量は濃度に精密に比例しないのである。活動量は濃度に活動係数を乗じて得られるものであるが、今茲では簡單のために活動量は濃度に比例すと看做して講述する。



第64圖:— C. M. Guldberg (1836—1902) 及び P. Waage (1833—1900)

今溶體に於て次の可逆反應があるとする。



而してこの反應が左から右に進行しつつあるときの或瞬間に於ける各物質の濃度をそれぞれ C_A, C_B, C_C, C_D とすればその時左から右に進む反應の速度 u は

$$u = k C_A \cdot C_B$$

で表され、右から左へ進む反應の速度 u' は

$$u' = k' C_C \cdot C_D$$

で表される、而してこの系が全體として左から右へ進む速度は

$$u - u' = (k) C_A \cdot C_B - (k') C_C \cdot C_D$$

で表される。茲に k 及び k' はそれぞれ反應に特殊の恆數で溫度及び溶媒によつて變るけれども物質の濃度には關係がないのである。これ等を速度恆數といふ。

時間が進むに随つて u は小さくなり u' は大きくなつて、 $u - u'$ は益々小さくなり遂に零となる。その時が即ち平衡に達したのである。平衡に達したときの各物質の濃度をそれぞれ c_A, c_B, c_C, c_D とすると

$$k c_A \cdot c_B - k' c_C \cdot c_D = 0$$

$$\frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{k}{k'} = (K)$$

茲に K は平衡恆數と稱するものである。

反應する物質が $A + 2B$ の割合で反應する場合に於ては $A + B + B$ と看做すべきものであるから、その反應速度は $k C_A \cdot C_B^2$ で表すべきものである。而して B なる物質は C_B なる濃度で反應するのであるから、その幾分子が同時に反應しても



第5圖:— H. Le Chatelier (1850—)

C_B としてはBの全濃度を採るべきことは勿論である。

Guldberg 及び Waage が明かにした所のこの関係を質量作用の定律といふ。この定律は分子運動説並びに熱力学の應用によつて理論的に誘導し得るものである。

ルシャテリエーの原理¹⁾ 温度・壓力等の如き化学平衡を定める所の因子に變化を生ずるとき平衡状態が如何に變ずるかを定性的に指示する所の原理は Le Chatelier (1884) が經驗に基づいて提出したもので次の如くである。

化学系の平衡を定める所の因子の一つを變ぜんとするときはその平衡系はその因子の變化を減少せしむべき方向にその状態を變ずるものである。

この原理の實例は既に屢述べた所である。例へば固体の溶解度は最後溶解熱が發熱なるときは温度の上昇に随つて減ずることを述べた。この固体飽和溶液中に尙溶解するとき發熱するのであるから、その溶解する量を減ずれば發熱量を減じ従つて溶液に熱を加へても溶解度が變じないときほどに温度は昇らない、即ち溶解度を減じて温度の上昇に反對に作用するのである。

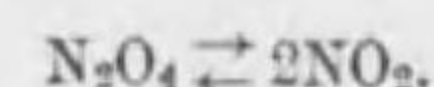
結晶の融點や液体の沸點に於ける壓力の影響も亦この定理に従ふものである。なほこの章に於て屢この原理の實例を見るであらう。

¹⁾ この原理は F. Braun (1887—1888) が獨立に發見したのでルシャテリエー・ブラウンの原理ともいふ。

氣相に於ける化学平衡 氣態系に於ては各氣體の分壓はその濃度に比例するから、氣態系の平衡を論ずるときは各氣體の分壓はその活動量に比例するものと看做することができる。温度 T に於て氣態系の V l. 中に或氣體の n モルがあつてその分壓を p とすると $pV = nRT$ で、而してその濃度は $C = n/V$ であるから分壓と濃度との關係は次式で表される：

$$C = \frac{p}{RT}$$

過酸化窒素の解離 過酸化窒素は室温に於ても次の如く解離してそれ等二種の氣體の混合物と成る：



N_2O_4 の解離度を x とし、總體積を V とすると兩氣體の濃度は

$$\begin{array}{cc} \text{N}_2\text{O}_4 & \text{NO}_2 \\ \frac{1-x}{V} & \frac{2x}{V} \end{array}$$

而して平衡の關係は次の通りである：

$$\frac{(2x/V)^2}{(1-x)/V} = \frac{4x^2}{(1-x)V} = K$$

この式から V が大きくなるに随つて x も大きくならざるを得ないことは明かである。 V を大きくすることは壓力を減ずることになるのであるから、 V が大きくなるに随つて解離が益進行して V が大きくなる割合に壓力は減じないのである。これもルシャテリエーの原理の一例である。

一定の壓力の下で NO_2 の比重を d とすると N_2O_4 の比重は

2*d* である。N₂O₄ の解離度が *x* なるときの混合気体の比重を *D* とすると、1 モルの N₂O₄ から 1 + *x* モルの混合気体を生ずるから

$$2d = D(1+x)$$

$$\therefore x = \frac{2d - D}{D}, \quad 1 - x = \frac{2(D - d)}{D}$$

P をこの系の総圧とし *p*_{N₂O₄}, *p*_{NO₂} をそれぞれの分圧とすると

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P = \frac{D-d}{d} P,$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P = \frac{2(D-d)}{d} P.$$

今分圧を活動量と看做してそれによる平衡定数を *K_p* で表すと

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2(D-d))^2}{(D-d)d} P.$$

故に *P* なる壓力の下で比重 *D* を測定すると平衡定数が分かる。

空気に對する比重は *d* = 1.59 で、49.70° に於ける實驗結果は第46表の通りである：

第46表 過酸化窒素の解離の平衡

<i>P</i> (mm.)	<i>D</i> (實驗)	<i>K_p</i>	<i>D</i> (計算)	<i>x</i>
26.80	1.663	133	1.655	0.930
93.75	1.788	140	1.782	0.789
182.69	1.894	156	1.901	0.690
261.37	1.963	163	1.977	0.630
497.44	2.144	152	2.143	0.493

平均 149

K_p の値はあまりよい定数ではないが *D* と *d* 及び 2*d* との間の差が小さいから、*D* に於ける些少の測定誤差がこれ等の差に甚大な影響を及ぼすから已むを得ないのである。今 *K_p* の平均値を用ひて逆に *D* の値を計算して見る。

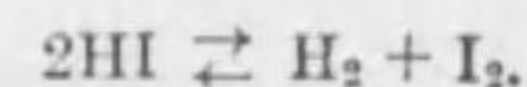
上の *K_p* の式を *D* の降冪順に排列すると

$$PD^2 - (4P + K_p)d \cdot D + (4P + K_p)d^2 = 0.$$

$$\therefore D = 2d + \frac{K_p d}{2P} \pm \frac{K_p d}{2P} \sqrt{1 + \frac{4P}{K_p}}$$

この + 號を採ると *D* は 2*d* よりも大きくなつて無意味であるから - 號を採つて計算せねばならぬ。この式による計算の結果は第46表中にあるが實驗値と計算値とは實驗誤差の範囲内でよく一致することを見るのである。最後の行には壓力を増すに随つて解離の減ることが示してある。

沃化水素の分解及び生成 沃化水素を熱すると次の如く解離する：



今沃素と水素とを任意の割合に混じ沃化水素の或量を生じて平衡を得たとき各氣體の濃度をそれぞれ

$$\begin{array}{ccc} \text{HI} & \text{H}_2 & \text{I}_2 \\ \frac{a}{V}, & \frac{b}{V}, & \frac{c}{V} \end{array}$$

とすると平衡の關係は

$$K = \frac{b \cdot c}{a^2}$$

で V は消失する。この場合のやうに方程式の両側の分子数が相等しく、従つて反応が何れの方に進んでも體積に少しの變化もない場合に於ては體積も壓力も平衡に關係がないのである、又濃度の單位が何であるかも平衡恆數の數値に關係がない。

溫度 445° に於て沃化水素の分解度は 0.2198 と發見された、即ち沃化水素の最初の濃度を 1 とすると平衡に達したときのその濃度は $1 - 0.2198 = 0.7802$ で、沃素及び水素の濃度は各： $0.2198/2 = 0.1099$ である、従つて

$$K = \frac{(0.1099)^2}{(0.7802)^2} = 0.01984$$

今 445° に於て水素 1 モルと沃素 a モルとを混じ沃化水素の $2x$ モルを生ずるものとする、遊離水素の量は $(1-x)$ モル、遊離沃素の量は $(a-x)$ モルであるから

$$\frac{(1-x)(a-x)}{4x^2} = K.$$

$$\therefore 2x = \frac{a + 1 - \sqrt{a^2 + 1 - a(2 - 16K)}}{1 - 4K}.$$

茲に $K = 0.01984$ であるから a の量から $2x$ が知られる。この $2x$ は水素の量を 1 としたときの値であるから、これに實驗に用いた水素の量を乗すれば生じた沃化水素の量がわかる。第47表は理論的計算の結果が實驗の結果とよく一致することを示すものである。

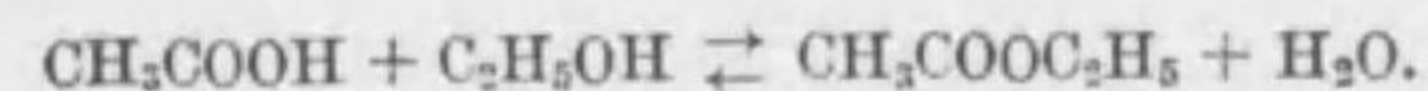
第47表 沃化水素生成の平衡

用いた 水素の量	用いた 沃素の量	a	生じた沃化水素の量		解離度
			理論數	實驗數	
15.75	7.59	0.477	14.11	14.22	0.054
15.75	11.90	0.755	20.65	20.70	0.13
15.17	15.31	1.009	23.76	23.24	0.23
15.75	23.45	1.489	28.15	28.04	0.11
14.47	38.93	2.689	27.77	27.64	0.045

最後の行の解離度は水素或は沃素が悉く沃化水素となつたならば生すべきその量と實際に生じた量との差を前者で割つて得たものである。解離生成物の一つが餘分に存するほど解離度の小なることは注意すべきことである。一般に解離度は解離生成物の一つが餘分に存在することによつて減少するものである。

液相に於ける化學平衡 液相に於ける化學平衡の關係は勿論氣相に於けると同一であるが、なほエステルの生成及び分解の實例を採つて説明する。

醋酸とエチル・アルコールとは次の如く反應する：



この場合には方程式の両側の分子数が相等しいから體積は平衡に關係がない。今方程式中の物質をその順にそれぞれ m, n, p, q モルを取り前二者の各： x モルが後二者の各： x モルに變じて平衡を得たとすると、

$$\frac{(p+x)(q+x)}{(m-x)(n-x)} = K.$$

実験によるに $m=n=1, p=q=0$ の場合には $x=2/3$ であるから

$$K = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4.$$

そこで m, n, p, q の値を種々変更して各場合の x の値を実験によつて求め、又平衡式によつて理論的に計算してと比較すると第48表に示す所の結果を得るのである。

第48表 醋酸エチル生成の平衡

$m=1, p=q=0$			$m=n=1, p=0$		
n	x (実験)	x (計算)	q	x (実験)	x (計算)
0.05	0.05	0.049	0.5	0.614	0.596
0.28	0.226	0.232	1	0.547	0.542
0.67	0.519	0.528	2	0.58	0.465
1.5	0.819	0.785	4	0.341	0.368
2	0.858	0.845	6.5	0.281	0.288
8	0.966	0.945	11.5	0.198	0.212

この表によつて反応する物質の量の割合が生成物の量に及ぼす影響の大きなことを明かに看することができる。

この反応に伴ふ熱の變化は甚だ微少で平衡状態に於ける温度の影響は殆ど無視し得るのである。

多相系と質量作用の定律 多相系に於ける相と相との間の平衡に就ては相律によつて定性的に説明したが、その

各相内に於ける平衡に就ては質量作用の定律が定量的にこれを明かにするのである。今二つの實例によつてこれを説明する。

鐵と水蒸氣 赤熱せる鐵と水蒸氣との反應は可逆反應で次の式で表される：



この系は三成分が三個の相に於て平衡を保つもので即ち二變系であるから、温度が一定しても壓力も氣相の組成も一定しないのである。

固體は皆たとへ非常に微少なりとも蒸氣壓を有することは理論上認め得ることである。故にこの系の氣相に於ける平衡關係は次の式で表される：

$$K = \frac{p_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{Fe}}^3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

p_{Fe} 及び $p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は固體の蒸氣壓である、而して固體の蒸氣壓は一定の温度に於ては一定不變のものであるから、これ等は恆數と看做してよい。故にこの氣相に於ける平衡は次の式で表される：

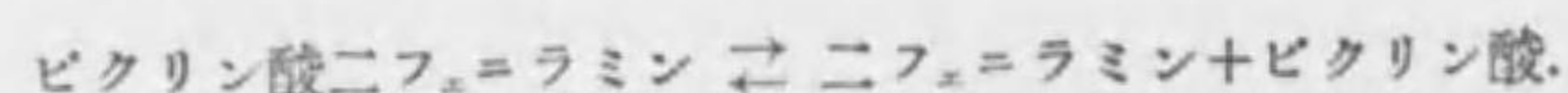
$$K' = \frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{H}_2\text{O}}^4}, \quad \therefore K'' = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

K, K', K'' は皆恆數であるがその値を異にする。この最後の式によれば水素と水蒸氣との分壓の比は一定温度に於ては一定不變であらねばならぬ。第49表はこの理論の要求を證明するものである。

第49表 鐵と水蒸氣の反應の平衡

p_{H_2O}	p_{H_2}	p_{H_2}/p_{H_2O}	p_{H_2O}	p_{H_2}	p_{H_2}/p_{H_2O}
9.9 mm.	11.3 mm.	1.14	17.4 mm.	19.1 mm.	1.10
11.9	13.8	1.16	35.4	41.1	1.16
15.5	18.1	1.17	49.3	58.2	1.18

ピクリン酸ニフェニラミンの解離 ピクリン酸ニフェニラミン $[C_6H_3(NO_2)_3O.H_2N(C_6H_5)_2]$ は水に溶解せず、ニフェニラミンも亦水に溶解しないがピクリン酸は水に溶解する。このピクリン酸鹽に水を加へるとその幾分は次の如く解離してピクリン酸の溶液を生ずる：



不溶解性のこれ等二種の化合物も非常に微少ではあるが或溶解度を有することを認むべきであり、而してその濃度は一定の温度に於ては一定不變と看做すべきものであるから、この液相に於ける平衡の關係は

$$K = C_{\text{ピクリン酸}}$$

で表される。

温度 40.6° に於てこのピクリン酸の濃度は 1l. 中に 13.8g. である。故にこの温度に於てこの鹽を水中に加へるときはピクリン酸の濃度がこれに達するまでこの鹽は解離するのである。又ニフェニラミンを水中に置きこれにピクリン酸を加へるときはその酸の濃度がこれに達するまではピクリン酸鹽を生じない。

分配係數 相互に溶解しない二種の液體にこれ等に溶解する第三の物質を加へるときそれが兩液體に分配せられる關係に就て茲に講述せんと欲する。これは直接に質量作用の定律には關係がないが、少しく複雑な場合になるとその定律の適用を必要とするから茲に採つたのである。これに就ては次の關係がある。

(1) 兩液相に於て溶質が同一分子量を有するならば兩液相に於ける濃度の比即ち分配係數は溶質の量に關係なく一定である。

(2) 分子の會合或は解離によつて他種の分子が生ずる場合に於ては前項の關係は兩液相に於ける同種の分子のみに就て成立する。

第50表はこの第一項の實例を示す。

第50表 水とベンゼン間に臭化第二水銀の分配

水に於ける濃度 c_1	ベンゼンに於ける濃度 c_2	分配係數 c_1/c_2
0.00320	0.00353	0.90
0.00634	0.00715	0.89
0.01147	0.01303	0.88
0.0170	0.0194	0.88

第51表は第二項の實例で、水とベンゼンとの間に安息酸の分配である。安息酸は水溶液に於ては多少電離し、ベンゼン溶液に於ては大いに二重分子と成つてゐる。表に於て c_1 は水 200g. 中の安息酸のグラム量で c_2 はベンゼン相に於ける

これに相当する量である。αは水に於ける安息酸の電離度で、 $c_1(1-\alpha)$ は正則分子の量である。今正則分子の分配係数を

第51表 水とベンゼン間に安息酸の分配

c_1	c_2	α	$c_1(1-\alpha)$	m	c_2-m	$\frac{m^2}{c_2-m}$
0.0429	0.1449	0.169	0.0357	0.0510	0.0939	0.0277
0.0562	0.2380	0.149	0.0474	0.0677	0.1703	0.0269
0.0823	0.4726	0.125	0.0720	0.1029	0.3697	0.0286
0.1124	0.8843	0.104	0.1007	0.1439	0.7404	0.0279
0.1780	2.1777	0.0866	0.1626	0.2323	1.9454	0.0277
0.2430	4.0544	0.0747	0.2249	0.3213	3.7331	0.0276
0.2817	5.4851	0.0695	0.2621	0.3743	5.1108	0.0274

平均 $K = 0.0277$

を $k = 0.700$ と置くならばベンゼン相に於ける安息酸の正則分子の量は $m = \frac{c_1(1-\alpha)}{0.700}$ であつて、その二重分子の量は $c_2 - m$ である。ベンゼン相に於ては



なる反応の平衡が成立してゐるのであるから次の関係がある：

$$K = \frac{m^2}{c_2 - m}$$

第51表の最後の行が実験誤差の範囲内でこの恒数なることを示すは、即ち兩液相間に正則分子が一定の分配係数を有することを示すものである。

上述の関係も既に述べた多くの関係の如くに広い範囲に亘ると多少の違反を免れないのである。

化学平衡と温度 温度が昇れば平衡状態は變る。平衡状態がその可逆反応式の何れの方へ移動するかはその反応が発熱反応であるか吸熱反応であるかによつて定まる。而してルシャトリエーの原理はこれを教示する。正反応が発熱反応なるときは温度を昇すと吸熱反応なるその逆反応が進行して平衡状態は方程式の左の方へ移る。正反応が吸熱反応なるときは勿論その逆で平衡状態は右の方へ移る。

この関係は熱力学の原理によつて次の式で定量的に與へられる：

$$\log_e K = -\frac{Q}{RT} + B.$$

茲に $\log_e K$ は K の自然對數でこれを常用對數に直せば $2.30 \log K$ となる。 Q はこの正反応が完全に進行する場合の熱量で、こゝでは發熱量を負とし吸熱量を正としてある。 R は氣體恆數、 B は一つの恆數である。 Q は温度によつて變ずるものであるがその變化は Q に對して微少であるから温度の或範圍内ではこれを恆數と看做し得るから、今温度 T_1 及び T_2 ($T_1 > T_2$) に於ける平衡恆數をそれぞれ K_1 及び K_2 とすると次の式が得られる：

$$\log_e K_1 - \log_e K_2 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

今 Q が正なる場合とその負なる場合との實例各一つを擧げる。

アムモニアの生成 アムモニアのその成分からの合成を

表す熱化学方程式は



而してその生成及び分解の平衡式は

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

熱化学に於て正量として取扱ふ熱量は熱力学に於ては上述の如く普通に負量として取扱ふから茲に Q は負量である。 Q が負量であるから $K_1 < K_2$, 即ち温度が高いときほど NH_3 の分圧は減すべきものでアムモニアの生成高は減するのである。第52表にその関係が示してある。

酸化窒素の生成 酸化窒素をその成分から合成する場合の熱化学方程式は



而してその生成及び分解の平衡式は

$$K = \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}$$

この場合には Q は正量であるから $K_1 > K_2$, 即ち温度が高い

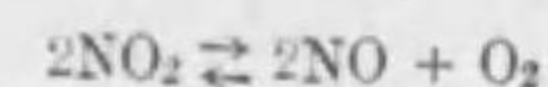
第52表 アムモニア及び酸化窒素の生成の平衡

温度	200 atm.の壓力の下で NH ₃ の合成 (混合物中の NH ₃ の%)	温度	空氣を電火で熱して平 衡を得たときの NO の%
550°	11.9	1604°	0.43
650	5.71	1750	0.64
750	2.99	1922	0.98
850	1.68	2307	2.02
950	1.07	2402	2.35

ときほど NO の分圧は増すべきもので酸化窒素の生成高は増すのである。第52表にその関係が示してある。

演習問題

(1) 27° 及び 737.2 mm. に於て過酸化窒素の

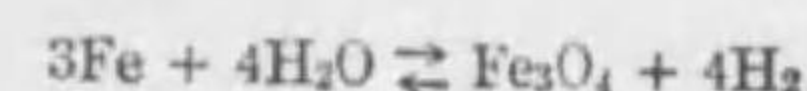


なる解離度は 0.13 である。(a) この反応の分圧による平衡恒数及び濃度による平衡恒数を求めよ。但し壓力は氣壓單位によれ。

(2) 水素の 0.15 モル及び酸素の 20.3 g. を 1 l. の容器に於て 445° に熱する。平衡を得たときの各物質のモル数を計算せよ。

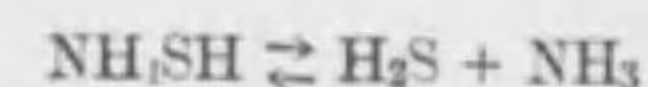
(3) 醋酸の 0.5 モルとエチルアルコールの 0.8 モルとの混合物が平衡に達したときは何程のエステルを生ずるか。

(4) 次の反応



が 200° に於てその平衡を得たとき水素の分圧が 4.6 mm. 及び水蒸氣の分圧が 95.9 mm. であつた。今水蒸氣の分圧が 9.7 mm. で平衡が成立したとき水素の分圧は何程か。

(5) 25.1° に於ける次の反応



の分壓(單位ミリメートル)による平衡恒数は 62400 である。 NH_4SH は實際上全部固體として存在する。今 25.1° に於て真空にした器中に NH_3 及び H_2S を若し反応が起らないならばその分圧がそれぞれ 300 及び 594 mm. になるまでつめる。これ等の氣體は反應後その分壓を何程減ずるか。

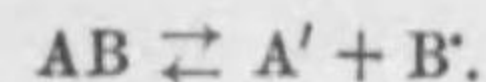
(6) アニリンの水溶液の 1030 c.c. をベンゼンの 59 c.c. と振盪したるにベンゼンの 50 c.c. にアニリンの 0.03285 g. 又水の 1000 c.c. にその 0.0647 g. を發見した。水とベンゼンとの間に於けるアニリ

の分配係数を計算せよ。

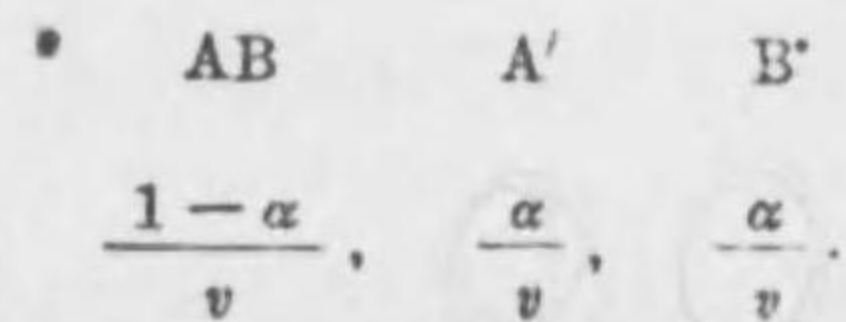
(7) 相互に溶解しない溶媒 A 及び B がある。A の 1000 c.c. に溶媒 S の 4.56 g. を含む溶液に (a) B の 1000 c.c. を一度に加へてよく振盪した後に A 中に残る S の量及び (b) B の 200 c.c. を五回に別別に用ひて S を B に抽出した後に A 中に残る S の量を計算せよ。但し S の濃度は B に於て A に於ける 5 倍、又 S は兩溶媒に於て正則分子のみとして溶解する。

第20章 電解質と質量作用の定律

稀釋律 二元電解質即ち二個のイオンに電離する電解質の電離を一般的に次の式で表す:



その稀釋度を v とし、電離度 を α とすると分子及びイオンの濃度は



電離の可逆反應に質量作用の定律を適用しその平衡恆數即ち電離恆數を K とすれば

$$K \frac{1-\alpha}{v} = \left(\frac{\alpha}{v} \right)^2$$

而して

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

電離度を電解傳導度の測定によつて定めれば $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ であるから

$$K = \frac{\Lambda_v^2}{(\Lambda_\infty - \Lambda_v)\Lambda_\infty v}$$

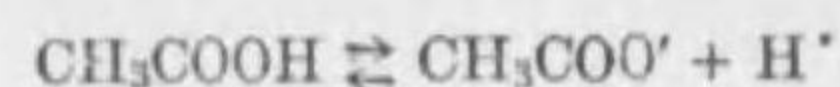
質量作用の定律を電離の平衡に初めて應用したのは Wilh. Ostwald (1888) であつて、而して



第66圖:— Wilh. Ostwald
(1853—1932)

稀釋度と電離度との間の關係を示す所のこの式をオストワルドの稀釋律の式といふ 第53表にその一例を擧げる

第53表 醋酸と稀釋律



$$A_\infty = 387.7 (25^\circ)$$

v	A	$\alpha = \frac{A_v}{A_\infty}$	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
27.14	8.591	0.0222	0.00001851
54.23	12.09	0.0312	0.00001849
108.56	16.98	0.0438	0.00001849
217.1	23.81	0.0614	0.00001851
434.2	33.22	0.0857	0.00001849
868.4	46.13	0.1190	0.00001850
1737.0	63.60	0.1641	0.00001854

上表は稀釋律がよく事實を表すことを示す

電離度が微少な場合に於ては α を 1 に對して無視しても著しい誤を生じないから

$$K = \frac{\alpha^2}{v}, \quad \alpha = \sqrt{Kv}$$

なる簡単な式が得られる。

強電解質と稀釋律 強電解質即ち大いに電離する電解質はオストワルドの稀釋律に従はない。電離恆数は一定しないで稀釋度と共に變ずるのである。第54表にその一例を示す。

第54表 鹽化カリウムの電離 (18°)

v	A_v	α	K
10	112.03	0.8624	0.5406
50	119.96	0.9234	0.2221
100	122.43	0.9424	0.1542
500	126.31	0.9723	0.0681
1000	127.34	0.9802	0.0485
5000	128.77	0.9912	0.0223
∞	129.91	1.0000	—

上の例に於て見るやうに K が稀釋度によつて大いに變るので稀釋律の式に種々なる改訂が加へられた。それ等の中で Kohlrausch の與へた次の式は簡單であるが $v=100$ 以上の稀釋度にはよくあてはまるのである：

$$(A_\infty - A_v) \sqrt{v} = K.$$

強電解質がオストワルドの稀釋律に従はないのはイオンの移動速度が溶液の稀釋度によつて著しく變ずること及び活動係数がイオンの濃度によつて著しく變ずることが主要な原因であらう。Kohlrausch の上記の實驗的の式は P. Debye 及び W. Hückel (1923) の完全電離の理論から推理せられたが茲に説くべきものでない。

中性鹽の電離 中性鹽は或少數を除いては強電解質でその電離恆数は定められない。陰陽兩イオンの原子價が一價と一價とか、一價と二價とか、又一價と三價とかいふ點に於て相等しいものは、何れが陽イオンであつても、數%の範圍内

で同程度に電離する。第55表は正確なものではないが大體の觀念を得るの便に供する

第55表 中性鹽の型式と電離度(18°)

鹽の例	兩イオンの原子價	0.1モル規定液に於ける α
KCl	1×1	0.83
K ₂ SO ₄	1×2	0.72
Ca(NO ₃) ₂	2×1	
K ₃ (C ₆ H ₅ O ₇)	1×3	0.65
La(NO ₃) ₃	3×1	
ZnSO ₄	2×2	0.42

酸の電離度 酸は同一の型式のものでもその電離度に著しい懸隔がある。酸の酸たる作用はその水素イオンによるのであるから酸の電離度の大きなものほど即ち電離恆数の大きなものほど強い酸である。

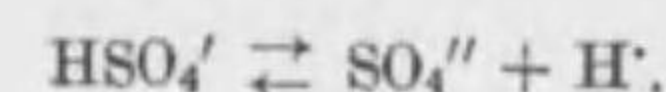
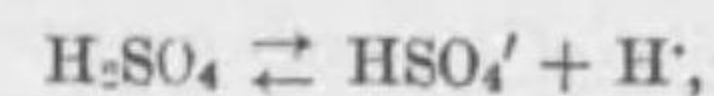
鹽酸、硝酸、鹽素酸等の一鹽基酸は強電解質である。その溶液の氷點降下から推定すれば多くの中性鹽よりも寧ろ多く電離する。

有機一鹽基酸の多くは弱い酸である。而してその組成及び構造とその強さとの間に種々の關係が発見された。酸基の水素をハロゲン、水酸、=トロなどの如き陰性の基で置換するとその酸の電離恆数を大ならしめる。而してその置換がカルボキシル基、(CO₂H)に近いほどその影響が大きい。第56表はその例である。

第56表 有機一鹽基酸の電離恆数(25°)

酸	化學式	電離恆数
酢酸	CH ₃ .COOH	0.000185
一クロル酢酸	CH ₂ Cl.COOH	0.00155
二クロル酢酸	CHCl ₂ .COOH	0.05
三クロル酢酸	CCl ₃ .COOH	0.3
プロピオン酸	CH ₃ .CH ₂ .COOH	0.000014
エチレン乳酸	CH ₂ (OH).CH ₂ .COOH	0.0000311
乳酸	CH ₃ .CH(OH).COOH	0.000318
安息酸	C ₆ H ₅ .COOH	0.000067
オルト=ニトロ安息酸	C ₆ H ₄ (NO ₂).COOH	0.0062
メタ=ニトロ安息酸	"	0.00345
パラ=ニトロ安息酸	"	0.0040

二鹽基酸の電離は二段に於て生ずる。例へば硫酸では



この電離度は正確に定めることはできないが、25°に於て0.1規定液に於てH⁺の濃度は0.062の程度で同一當量濃度の鹽酸よりも著しく小さい。

炭酸は水に溶けた無水炭酸の一小部分が水と化合して生じそれが二段に電離するのであるが第二段の電離は殆ど無視すべきものである。無水炭酸が全部炭酸となつてゐると假定するとその第一段の電離恆数は約 3.50×10^{-7} である。

多くの二鹽基有機酸も濃度があまり小さくないときはその第二段の電離を無視してもよいのである。