

溶解熱と稀釋熱

近 藤 禮 一

- | | |
|------------------------------------|-------------------------|
| [I] 緒 言 | (B) 電解質非水溶液 |
| [II] Born-Bjerrum の溶解熱の
理論と其の吟味 | (C) 非電解質水溶液 |
| [III] 強電解質理論と稀釋熱 | [IV] 溶解熱稀釋熱の熱力學的取
扱ひ |
| (A) 電解質水溶液 | [V] 理想溶液と溶解熱 |

[I] 緒 言

溶解熱と稀釋熱の測定は、熱化學に於て實際的に最も重要な數値である化合物の生成熱と與へる間接的な手段として極めて重要なことであつて、熱化學—特にカロリメトリー—の技術上に大きな進歩が齎らされた今日に於ても、熱化學者の屢々利用する處であるが¹⁾、猶その他に近年、物理化學者の注目を集めた溶液の理論の吟味として、極めて有力な武器となることが明かにされた。この溶液の理論を吟味する爲には極めて精密な溶解熱、稀釋熱の測定を必要とするものであつて、この必要が極く僅かの溫度變化を測定するための装置を要求して、技術上の進歩を導く原因の一つとなつて、10⁻⁶°C 程度の溫度變化をも測定し得る様なカロリメーターが製作されるに至つたのである。更に最近に至つては液體及び溶液の構造、性質についての諸研究が相次いで行はれて居るが、溶解といふ現象の熱力學的乃至反應動力學的の解明が溶液理論を統一し、完成する上に必要なと言ふまでもないことであつて、其の場合溶解熱、稀釋熱の廣範圍に亙る測定値が重大な役割を演ずるわけである。

茲では本來の熱化學の立場をはなれた、溶液論と關聯づけられた溶解熱、稀釋熱を取扱つて、その展望を試み度い。

[II] Born-Bjerrum の溶解熱の理論と其の吟味

1930年頃までに電解質溶液の理論として注目を集めた分子模型は、イオンはその電荷を均一にその表面に分配して居る球狀剛體であつて電媒常數の一定な均一な媒質中に浮游して居るといふ考へであつた。Born²⁾はこの考へに基いてイオン一モルを多量の溶媒中で荷電するに必要なエネルギー W (靜電場のエネルギー)を計算して

$$W = N \frac{e^2}{2Da}$$

を導いた。こゝに e はイオンの電荷、 a はイオンの半徑、 D は溶媒の電媒常數、 N は Avogadro の數である。

電解質が強電解質理論に従つて完全解離するものと考へると、その一モルを稀薄な氣相から多量の溶媒中に持ち來して稀薄溶液をつくらす時にイオンのなす仕事 $\Delta \overline{W}_e^\circ$ は、靜電場のエネルギーの差で與へられるから

$$\Delta \overline{W}_e^\circ = \frac{N e^2}{2} \left(\sum \frac{v_j z_j^2}{a_j} \right) \left(1 - \frac{1}{D} \right) \quad (1)$$

である。茲に 1, 2, …… j , ……でイオンの種類を表すものとして v_j は電解質一分子中にある j なる種類のイオン數、 $z_j e$ はその電荷、 a_j はその半徑である。

Bjerrum³⁾ は Barn の計算した $\overline{\Delta W}_s^\circ$ はイオンのなす Maximum work であるとなして、これに熱力学の Gibbs-Helmholz の方程式

$$\left\{ \frac{\partial \left(\frac{\Delta W}{T} \right)}{\partial T} \right\}_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

を適用して溶解熱を與へる理論式として

$$\Delta \overline{H}_s^\circ = \frac{N_s^2}{2J} \left[\sum \frac{v_j v_l}{a_{jl}} \right] \left[1 - \frac{1}{D} \left\{ 1 + \frac{T}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial P} \right)_p \right\} \right] \quad (2)$$

を導いた。J は熱の仕事當量である。この $\Delta \overline{H}_s^\circ$ は計算の道筋から考へて電解質の眞正溶媒和熱 (true heat of solvation) を與へるものと考へて良い。

Wolfenden. とその協同研究者達⁴⁾ はこの Born-Bjerrum の理論を實驗的に吟味する目的をもつて、溶解熱に對して次の様な考察を試みた。

L_0 を一モルの溶質が純溶媒に溶けて濃度 C の溶液をつくる時の發熱量——積分モル溶解熱 (Integral molar heat of solution) ——と定義して、 L_0 を $C=0$ に外挿して求めた無限大稀釋度に於ける積分モル溶解熱とすると一般に次の關係が成立すると考へて良い。

$$L_0 = -U + W \quad (3)$$

U は結晶格子潛熱で、一モルの溶質 (結晶) が真空中に蒸發するとき吸収する熱をあらはす。

W は溶媒和熱で、蒸發した溶質分子が純溶媒の無限大稀釋度に溶かされたとき發生する熱量である。

猶溶解熱を結晶格子潛熱と溶媒和熱の二成分に分ち得るか否かについては考慮の餘地が残つて居るのであるが (後章参照)、茲では Wolfenden の見解に従ふことにする。

1~1 價電解質について正イオンの媒和熱を W^+ 、負イオンのを W^- であらはすと

$$W = W^+ + W^-$$

$$L_0 = -U + W^+ + W^-$$

となる。U に相當する自由エネルギー項は X 線及び壓縮率の測定値から計算出来るわけであり、又蒸氣が孤立したイオンから成つて居るとすると、U は格子エネルギーと假定することが出来る。格子エネルギーはアルカリのハロゲン化物のあるものでは計算されて居るが、一般に U を計算から出すことは困難である。其處で U の消去が望ましいことになる。一つの溶質を異なる溶媒 A 及び B に溶かした時の溶解熱をそれぞれ L_{0A} 、 L_{0B} とすると、二つの場合に於て U は等しいから

$$L_{0A} - L_{0B} = (W_A^+ + W_A^-) - (W_B^+ + W_B^-) \quad (4)$$

となつて U を消去することが出来る。

Born の液體分子模型に於ては既述の様にイオンの溶媒和熱は全くその電荷によるのであつて (2) に於ける $\Delta \overline{H}_s^\circ$ は (3) に於ける W と全く等しいものでなくてはならぬ。其處で一つの電解質について異なる溶媒中に於ける $\Delta \overline{H}_s^\circ$ の差を移轉熱 (heat of transfer) と定義すると A から B への移轉熱は (4) から $L_{0A} - L_{0B}$ に等しいわけであるから、異なる溶媒中における溶解熱の測定によつて、Born-Bjerrum の理論の直接的吟味をすることが出来ることになる。

斯かる見解の許に Wolfenden, Gatty, Jackson, Askew 等は 1933 年頃より非水溶液の熱化學的研究を始めた。非水溶液の熱化學は實驗の技術が困難とされて居り、その爲研究も進んで居らぬ有様であるが、其の困難として次の様なことが擧げられて居る。

- (1) 非水溶媒は蒸發し易くその熱効果が大きい。
- (2) 非水溶媒は一般に吸濕性であり更に非水溶媒に溶解性の鹽も吸濕性であることが多い。
- (3) 一般に電解質の非水溶媒への溶解度は小さい。
- (4) 純粹な非水溶媒を多量にはつくり難い。
- (5) 非水溶媒は熱及び電氣の絶縁材料に溶媒効果 (solvation effect) を及ぼす。

斯様な困難に打勝つて非水溶媒中の電解質の溶解熱、稀釋熱を測定し得る熱量計 (Calorimeter) として Wolfenden はアメリカの Lipsett, Johnson, Maas の考案した廻轉型熱量計⁶⁾を改良して、 10^{-10}°C の溫度變化を測定し得る、容量の比較的小さい純銀製の廻轉型断熱マイクロカロリーメーター⁷⁾と名付くべきものを作つて、それを用ひて17個の1~1價の鹽について 20°C で水、メタノール、エタノール、ニトロメタン、ニトロベンゼン、及びアセトン中における溶解熱を 0.2Kcal/mol の正確度で測定した。(稀釋熱については[III]で述べる。) 測定した溶解熱は第一表に與へられてある。

第一表 溶解熱 L_0 kcal/mol

溶 媒 溶 質	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3NO_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
LiCl	+8.5	+12.38	+12.9			
LiPic	-3.7	+ 1.30	+ 2.9			
NaCl	-1.08	+ 2.50				
NaBr	+0.01	+ 4.30	+ 2.65			
NaI	+1.61	+ 7.52	+ 5.8			
NaClO_4	-3.51	+ 2.62	+ 0.89			
NaPic	-7.62	- 1.96	- 0.4			
NMe_4Cl	-1.12	- 3.18	- 3.52	+0.59		
NMe_4Br	-5.96	- 6.08	- 7.16	-4.12		
NEt_4Cl	+4.23	+ 0.31	- 0.52			0.0
NEt_4Br	-1.60	- 4.38	- 5.26	-2.59		-3.3
NEt_4ClO_4	-7.18	- 8.24		-2.43	-2.40	
NEt_4Pic	-7.22	- 8.2	- 8.9	-5.7	-5.20	
KCl		- 1.41				
KBr						
KI		- 1.07	- 0.7			
KNO_3		0.65				

第一表の L_0 の値は $C=0.01\text{N}$ 前後までの溶解熱の測定値に無限大稀釋度までの補正として理論的に計算した積分稀釋熱 V_e (Integral molar heat of dilution) を加算してある。

$$L_0 = L_c + V_e$$

V_e を與へる理論式については[III]に於て述べる。

この溶解熱の測定値を用ひて Born-Bjerrum の理論を吟味するには既に述べた様に移轉熱を與へる。ある一つの溶質についての溶媒 A から溶媒 B への移轉熱は(3)(4)より

$$L_0^A - L_0^B = d_B^A = \frac{N e^2}{2J} \left[\sum_j \frac{\nu_j z_j^2}{a_j} \right] \left[\frac{1}{D_B} \left\{ 1 + \frac{T}{D_B} \left(\frac{\partial D_B}{\partial T} \right)_p \right\} - \frac{1}{D_A} \left\{ 1 + \frac{T}{D_A} \left(\frac{\partial D_A}{\partial T} \right)_p \right\} \right] \quad (5)$$

となる。(5)の右邊において $\frac{N\epsilon^2}{2j} \left[\sum_j \frac{v_j z_j^2}{a_j} \right]$ は溶質に関する項であつて恒に正であり $\left[\frac{1}{D_B} \left\{ 1 + \frac{T}{D_B} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_p \right\} - \frac{1}{D_A} \left\{ 1 + \frac{T}{D_A} \left(\frac{\partial D_A}{\partial T} \right)_p \right\} \right]$ は溶媒のみに關する項であつて、この項によつて Δ_B^A の符號が決まるわけである。各溶媒について $1 - \frac{1}{D} \left\{ 1 + \frac{T}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_p \right\}$ の値を計算して見ると第二表の様になる。

第 二 表

溶 媒	$1 - \frac{1}{D} \left\{ 1 + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_p \right\}$
H ₂ O	1.0045
(CH ₃) ₂ CO	1.0071
CH ₃ NO ₂	1.0073
C ₆ H ₅ NO ₂	1.0153
CH ₃ OH	1.0190
C ₂ H ₅ OH	1.0372

この結果から第三表に擧げた Δ_B^A の値は Born-Bjerrum の理論によれば、悉く正でなくてはならない。然るに第三表に明かな如く、正も負もあるといふことは、Born-Bjerrum の理論の不當を如實に示して居るものである。

次に、共通イオンを持つ二つの電解質の溶媒 A から溶媒 B への移轉熱の差を微分移轉熱 (differential heat of transfer) と定義し、高稀釋度に於ける稀釋熱が構成するイオンについて加成的性質があるとする、二つのイオンの微分移轉熱は共通イオンには無關係に一定であるべきである。 $\Delta_{H_2O}^{CH_3OH}$ に

第 三 表 移轉熱 ($I_A^A - I_B^B = \Delta_B^A$ kcal/mol)

	$\Delta_{H_2O}^{CH_3OH}$	$\Delta_{H_2O}^{C_2H_5OH}$	$\Delta_{CH_3OH}^{C_2H_5OH}$	$\Delta_{H_2O}^{CH_3NO_2}$	$\Delta_{CH_3NO_2}^{CH_3OH}$	$\Delta_{CH_3NO_2}^{CH_2OH_6}$	$\Delta_{CO(CH_3)_2}^{CH_3OH}$	$\Delta_{CH_3NO_2}^{C_6H_5NO_2}$
NMe ₄ Cl	-2.06	-2.40	-0.34					
NMe ₄ Br	-1.02	-1.20	-0.18	+1.84	-2.86	-3.04		
NEt ₄ Cl	-3.92	-4.75	-0.83	-3.64	-0.27	-1.11	+0.6	
NEt ₄ Br	-2.78	-3.66	-0.83	-0.99	+1.79	-2.67	+0.7	
LiCl	+3.8	+4.3	+0.5					
NaCl	+3.5							
NaBr	+4.3	+2.6	-1.6					
NaI	+5.9	+4.1	-1.7					
NaClO ₄	+6.1	+4.4	-1.7					
KCl	+2.9							
KBr	+3.9							
KI	+5.7	+4.0	-1.0					
KNO ₃	+4.3							
NEt ₄ Pic	-0.9	+1.7	-0.7	+1.4	-2.4	-3.1		+0.5
NEt ₄ ClO ₄	-1.0			+4.7	-5.8			+0.0

つて見るに

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} [NMe_4 - NEt_4]Cl &= +1.86 \\ [NMe_4 - NEt_4]Br &= +1.76 \end{aligned} \right\} +1.80 \\
 & \left. \begin{aligned} [Cl - Br]Nme_4 &= -1.04 \\ [Cl - Br]NEt_4 &= -1.14 \end{aligned} \right\} -1.09
 \end{aligned}$$

となつて、大體實驗の誤差の範圍内で一定となることを示して居る。

第四表にこの微分移轉熱の計算した値を示してあるが、その第一行において最初に書いたイオンは次のイオンに對してイオン半径(結晶)が小さい。従つて Born-Bjerrum の方程式によると第四表の値は何れも正となるべきだが實際はそうでない。而もこの理論がその背馳には一面

第四表 微分移轉熱

イオン對	$\Delta \text{CH}_3\text{OH}$ H_2O	$\Delta \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ H_2O	$\Delta \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ CH_3OH	$\Delta \text{CH}_3\text{NO}_2$ H_2O	$\Delta \text{CH}_3\text{OH}$ CH_3NO_2	$\Delta \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ CH_3NO_2
NMe ₃ —NEt ₃	+1.81	+2.40	+0.60	+2.83	-1.07	-0.37
Cl' —Br' *	-1.09	-1.15	-0.05	-2.65	+1.51	+1.56
Br' —I'	-1.6	-1.5	+0.0			
Cl' —NO'	-1.3					
Cl' —ClO'	-2.5			-8.3		
Cl' —Pic'	-2.9			-5.0		
Cl' —I'	-2.3					
Li —Na	+0.2					
Na —K	+0.6	-0.0	-0.0			
Na —NMe ₃	+5.4					
Na —NEt ₃	+7.2	+6.3	-0.7			
Br' —ClO ₄ '	-1.8	-1.1		-5.7	+4.0	
Br' —Pic'	-1.8	-1.9	-0.1		+0.6	+0.5

* Cl'—Br' $\Delta \text{CH}_3\text{NO}_2$
 COCH_3 = +0.1

規則的な處がある。即ちある一組の溶媒に對して正イオンでは同符號であり、負イオンではそれと反對の符號である。このことはイオンの大きさといふものが正イオンと負イオンの移轉熱に對して反對の意味を持つと云ふ見解に支持を與へる。

以上述べたことによつて Born-Bjerrum の理論が實際と甚しく一致せぬことが明かになつたと思ふが、その理由については Wolfenden の指摘せる處に従ふと。

1. イオンの周りには Born-Bjerrum の考へた様に靜電氣力のみしか働かぬと考へるのは當を得たものと思へない。純理論的に他の非電氣力が豫想せられるばかりでなく實驗的にも亦斯かる力の存在が示されて居る。例へば Lannung⁷⁾ は不活性瓦斯 (inert gas) が種々の溶媒に溶ける場合 3kcal/mol の溶解熱を出すことを報告して居る。

2. Born がイオンを荷電するに必要な靜電氣エネルギーを計算した場合、溶媒を一つの連續媒質として取扱つてその構造を無視した。電氣的摩擦 (electrostriction) と電氣的飽和 (electrical saturation) は共に溶媒の性質を變へる重大な因子となるに違ひないし、異なれる符號のイオンの極く近傍では溶媒分子の定位 (Orientation) が反對になるであらう。斯様にして正イオンと負イオン間の本質的差異を生ずるであらうと考へるのは極めて妥當なものと思へる。

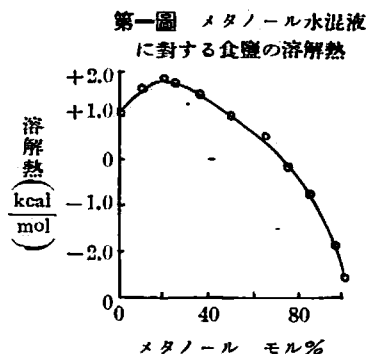
3. イオンの半径を靜電氣容量以外に決定するのは困難である。

結論として、以上の様な難點を含む理論が實驗的吟味に耐え得なかつたのは當然であつて、更に完全な理論を發展さす爲には “Specific short-range force” が重要であり、更に又正イオンと負イオンとの本質的差異をも考慮に入れねはならぬと思はれる。

此處に一言 Wolfenden と Moss によつて行はれたメタノール水混液中に於ける食鹽の溶解熱の測定結果⁸⁾ をつけ加へ度い。この實驗の目的は熱化學的測定によつて、混合溶媒中に溶かされた鹽のイオンの周りの溶媒和層 (Solvation sheath) の組成についての確證を得るにあつた。分極度の異なる分子に對するイオンの靜電氣引力は異なつて居るから、溶媒和層中には分極度の高い分子の濃度が大きいと豫想される。即ちメタノールの混液中に食鹽を溶かした場

合水の分子が優先的に溶質イオンの周りに溶媒和を起すであらうと考へられる。

第一圖は Wolfenden の測定したメタノール水の混液中の NaCl の溶解熱を縦軸に、横軸に



メタノールのモル%をとつて得た曲線である。今95モル%メタノール混液について考へて見ると、NaCl の0.025N溶液に於て、 $\text{Na}^+ = \text{Cl}^- = 1$ 個に對して $\text{H}_2\text{O} = 60$ 個 $\text{CH}_3\text{OH} = 1000$ 個であつて、斯様な溶液では溶媒和層を水分子のみで占めるに足りるだけの水分子は存在して居る。しかし第一圖からわかる様に、メタノール100%から水を加へてゆくと、溶解熱の曲線は急激に上昇して、水の分子が優先的に媒和層の中に入つてゆくことは示されてあるが、95%メタノール混液に於て NaCl の溶解熱は -1.8_8 kcal/mol 。でその値は純水中の NaCl の溶解熱 $+1.8_8 \text{ kcal/mol}$ よりは純

メタノール中の溶解熱 -2.5_0 kcal/mol に遙かに近い。即ちイオンと水の分子の間は、メタノールの分子との間より親和力は大きいけれども水の分子がある濃度以上にならないと、メタノール分子を溶媒和層から除外することは出来ないことがわかる。猶第一圖に於て溶解熱に極大値のあることは理論から豫想されなかつたことであつて、溶媒和熱と溶媒和層の組成の関係が決して簡單なものでないことを示唆して居る。

要するに溶解熱については、簡單な模型から出發した理論が細密な實驗の吟味によりその不當不備が次々に指摘されて、將來完成さるべき包括的な理論への過渡期にあると言へよう。

〔III〕 強電解質理論と稀釋熱

(A) 電解質水溶液

Debye, Hückel 及び其の他の人々の輝かしき研究の結果、強電解質に對し、完全解離説が Boltzmann の運動論的統計と電磁氣學における Poisson の方程式を組合はすことによつて、所謂強電解質理論として體系づけられたのは1923年前後のことであつて、その理論については既に本誌に堀場教授によつて紹介されたことがある⁹⁾。其の後、溶液の電動力の測定とか其の他種々の方面よりこの理論は今日では最早假説の域を脱して一つの定説となつたのであるが、茲では Lange 一派の人々によつて行はれた強電解質の稀釋熱が理論の適用の吟味として興味と重大さを増した所以¹⁰⁾を先づ述べ、その後の稀釋熱についての研究を附け加へることにする。

先づ稀釋熱を表す理論式について述べる。1モルの溶質を含むモル濃度 C の溶液を無限大稀釋度まで薄めてゆくときの熱量變化を積分分子稀釋熱と定義して V_c で表すこととする。Gross, Halpern 及び Bjerrum¹¹⁾ はイオンを點電荷と見て極めて稀釋度の大きい場合の極限の式として強電解質の稀釋熱の式を最初に導いた。

$$V_c = -\frac{kTz^3}{8\pi} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right) \text{ cal/mole of salt} \quad (1)$$

$$\text{茲に} \quad z = \frac{4\pi e^2}{DKT} \sum n_j z_j^2$$

e は電氣素量、 D は溶媒の電媒常數、 T は絶対溫度、 k は分子についての瓦斯常數、 n_j, z_j は j なる種類のイオンの1c.c. 中の數及イオン價である。 $\frac{1}{x}$ は強電解質理論でイオン圈の半径

と稱せられるものである。

然るに Richard と Rowe¹²⁾ の溶質1モルに對し水400モルの程度までの稀釋熱の測定値は、(1)の式と一致しないばかりか多くの場合(1)の式から豫想される符號をとらなかつた。Bjerrum¹³⁾ はそこで温度と共に變るパラメーター a を導入して理論の難點を救はんと試みて居る。 a と云ふのは既に Debye-Hückel によつて強電解質理論に導入されたパラメーターで溶液中で二つのイオンの近接し得る最短距離の平均である。

Lange と Meixner¹⁴⁾ は擴張された強電解質理論を適用して稀釋熱を與へる式を導いて居る。即ち $n \text{ mol/v c.c.}$ から $n \text{ mol}/\infty \text{ c.c.}$ に溶液が稀釋されてゆくとき $n_1, n_2 \dots n_s \text{ mol}$ イオン系の自由エネルギーの變化(半径 $1/x$ のイオン圈の電位からイオンを引離すに要する仕事)は強電解質理論によれば

$$F_e = \sum_{j=1}^s \frac{N n_j z_j^2 \epsilon^2}{x^2 D a_j^3} \left[-\ln(1 + a_j x) + a_j x - \frac{1}{2} (a_j x)^2 \right]$$

1 2 ... j ... イオンの種類
 $\nu_1 \nu_2 \dots \nu_j \dots$ 一分子中の種類のイオンの數

である。これを Gibbs-Helmholz の方程式

$$nV_e = F_e - T \frac{\partial F_e}{\partial T}$$

に代入して

$$V_e = \frac{N}{n} \sum_{j=1}^s \frac{z_j^2 \epsilon^2}{2D} \cdot \frac{x}{1 + x a_j} \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right] \quad (2)$$

が得られる。 $c = \frac{n \text{ mol}}{v \text{ c.c.}}$ とすると

$$c = \frac{\sum n_j z_j^2}{v \cdot 10^{-3} \sum \nu_j z_j^2}$$

$$x^2 = \frac{4\pi N \epsilon^2}{D k T} \cdot \frac{\sum n_j z_j^2}{v}$$

故に $\sqrt{c} \propto x$ となる。

第五表 1~1價鹽の極限傾斜度 A .
kcal/mol

溶 媒	(3)式より	(4)式より
水 25°C	0.528	0.492
ク 20°C	0.483	0.456
メタノール	3.197	2.607
エタノール	7.370	6.491
ニトロメタン	1.163	0.677
ニトロベンゼン	2.487	2.118

今溶液が充分稀釋された場合を考へると $a_j \rightarrow 0$ となるから

$$V_e = \frac{N}{n} \sum_{j=1}^s \frac{n_j z_j^2 \epsilon^2}{2D} x \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right] \quad (3)$$

(3)式に於ては D は P, V, T の函數であるに拘らず、 $\frac{dD}{dT}$ が $\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_p$ か $\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_v$ であるか、明かにされて居ない。この點について Gatty¹⁵⁾ は吾々が稀釋熱を測定する場合の條件は明かに恒壓であるとして $nV_e = F_e - T \left(\frac{\partial F_e}{\partial T}\right)_p$ を

用ひて(3)の代りに

$$V_e = \frac{N}{n} \sum_{j=1}^s \frac{n_j z_j^2 \epsilon^2}{2D} x \left[1 + \frac{T}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_p + \frac{T}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \quad (4)$$

を導いて居る。(3)及び(4)は共に

$$V_e = A \sqrt{c} \quad (5)$$

を導くことが出来る。

(3)と(4)の相異は $\frac{T}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ であつて水の場合は6.7%で問題とならないが、非水溶媒のあるものに於ては41.8%にも達する。第五表は(3)と(4)の兩式から導かれた、1~1價鹽について各種溶媒に於ける極限傾斜度 A (limiting slope) の理論値を比較したものである。

積分稀釋熱に對する以上の理論的計算の前提として假定されてゐるのは勿論強電解質理論の出發點に他ならないのであるが、其の點が特に重要であるので茲に改めて列見して見ると、

1. 強電解質は全濃度に於て完全解離をして居る。
2. イオンに近接し得る平均最短距離 a を有する荷電球狀剛體と考へる。
3. イオン間にはクーロンの靜電氣力のみが働くものとする。
4. 溶媒の影響は、その電媒常數のみで表され、その電媒常數は存在するイオンの數及びイオンの性質に無關係、即ち $\frac{dD}{dc}=0$ である。
5. イオンの分配はイオンの熱運動により決定され、その状態は運動論における Boltzmann の方程式、靜電磁氣學における Poisson の方程式を組合はすことによつて表される。
6. 稀釋熱の理論式(3)を導くに當つて特に $\frac{da}{dT}=0$ なる條件が附加されて居る。

諸 $V_e=A\sqrt{c}$ なる關係が成立すると豫想されるのは極めて稀釋度の高い場合であつて、この場合には積分稀釋熱は正の値をとつて濃度の平方根に比例することになる。Lange は從來行はれた稀釋熱の測定は稀釋度が充分に大ではなかつたから負の値を示す場合が表れて來たのであらうと考へた。而も稀釋度の極めて大きい溶液の稀釋熱は從來の方法では測定出來ぬ程小さな値であるので、極めて感度の鋭敏な熱量計を新に考案して用ひねばならなかつた。

Lange と其の協同研究者は、同型の Dewar 瓶を二つ使つて斷熱的に操作する所謂 Twin calorimeter を考案して(感度 10^{-6}°C)、それを用ひて1~1價及び2~1價電解質の水溶液の稀釋熱の廣汎な測定¹⁶⁾を行つた。その測定結果は第二圖に示される通り、充分濃度の小さいとき($C<0.01\text{M}$) 調べられた總ての電解質の水溶液は正の稀釋熱、(V_e) を有して居る。理論の要求する處に依れば濃度 c の全範圍に至つて完全解離電解質に對して V_e (積分稀釋熱) の値は正であるべきである。而も實驗結果は大體0.01M 程度迄は V_e は $\sqrt{c}$ に比例して居り、 $\frac{dD}{dT}$ の data の不正確度を考慮に入れると、その傾斜も大體理論と一致して居ると云つて良い。しかし鹽を構成するイオンの原子價が同じでも、鹽の種類が異なる場合、一例へば1~1價電解質 LiF, KF, RbF, NaCl, NaBr, NaI 等一、 V_e の値には相當以上に大きい稀釋度迄個別性がある。この事實は Debye-Hückel の最初の限界法則には反するけれども、 $'a'$ なる媒介變數を導入した理論には矛盾しない。 $'a'$ を溫度に無關係として、 $a\rightarrow 0$, $a=3\text{\AA}$, $a=5\text{\AA}$ としたときの方程式(2)による理論曲線が第二圖中點線で示されてある。即ち同型の電解質について V_e の値の異なることは $'a'$ といふ媒介變數によつて定性的に説明出来る。 a の最小のものが V_e の値が最大となる。 a の値は

$$a_{\text{LiF}} < a_{\text{KF}} < a_{\text{RbF}}$$

$$a_{\text{NaCl}} < a_{\text{NaBr}} < a_{\text{NaI}}$$

$$a_{\text{MgCl}_2} < a_{\text{CaCl}_2} < a_{\text{SrCl}_2} < a_{\text{BaCl}_2}$$

$$a_{\text{MgBr}_2} < a_{\text{CaBr}_2}$$

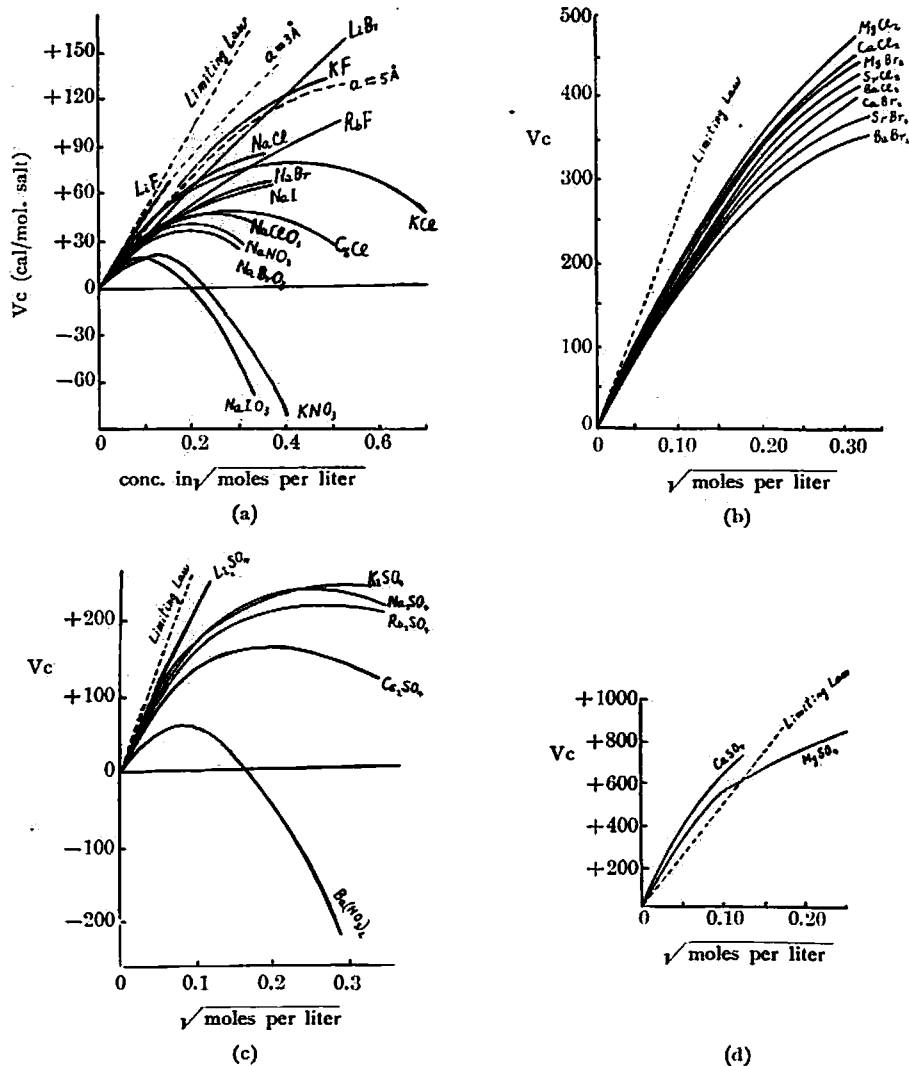
$$a_{\text{Mg(NO}_3)_2} < a_{\text{Ca(NO}_3)_2} < a_{\text{Sr(NO}_3)_2} < a_{\text{Ba(NO}_3)_2}$$

の様にイオンの半径と平行する場合が多いのであるけれども



の様に反対の場合もあつて a の値は必ずしも結晶のイオン半径と平行律を持つといふわけでもない。

濃度が0.01M 以上になると大分様子が變つて来る。即ち V_c 曲線は $\sqrt{c}$ 軸にむかつて曲つて来る。NaIO₃, KNO₃, Ba(NO₃)₂ に於ては0.1M 以下の濃度で V_c は負の値となる。この V_c の負の値への屈曲は(例外 LiBr, RbF, LiF)理論からも亦豫想されるのであるが實際の屈曲は豫想より遙かに大きい。更にある鹽の V_c 曲線が同型の他の鹽の V_c 曲線と交るといふ場



第二圖 電解質水溶液の稀釋熱(25°C)

合も第二圖に於て見られるのであるが斯様な事は理論では全く思ひも寄らなかつたことである。此等の事は a の他に、他の個性的因子を考慮しなければならぬことになる。その點に關

して Lange と Robinson は次の三つの考へ方があるとして居る。

1. 不解離分子の存在、0.01M 以下の濃度の場合に於てすら、限界法則より V_e の値が小さく、鹽の個性のあることは強電解質水溶液中に不解離分子の存在するとして説明出来る¹⁷⁾。0.01M 以上の濃度に於ける V_e の負の値への屈曲を、定性的に解離熱効果として説明出来るが、定量的な確證は未だない。實際の曲線は解離熱から計算した屈曲より遙かに大きな屈曲を示して居るし、他の方面からもこの不解離分子の存在説に對しては反駁がある¹⁸⁾。

2. 純理論的に $\frac{da}{dT}$ 項の導入によつて V_e の屈曲を説明することは出来る。しかし Gronwall, LaMer, Sandved¹⁹⁾ の擴張された理論によつても、實驗結果と全く一致する V_e の正確な表現は導かれない。

3. $\frac{dD}{dc}=0$ なる假定を除くことによつても亦 V_e の屈曲は説明出来る。實際純水と水溶液とでその電媒常数が異なつて居ることは云ふ迄もないことであつて、近似計算は良く V_e の屈曲を説明し得たが、この考へ方のみでは稀釋度の極めて高い場合も猶個性のあることは説明出来ない。而も電解質溶液の電媒常数の測定は困難であるので、正確な値を出すわけにゆかず、従つて其の結果をもつて理論の吟味をすることはとても出来ない現状である。

之を要するに、強電解質水溶液の稀釋熱の測定結果から、濃度が充分小さいとき ($C \leq 0.01$ M) Debye-Hückel の強電解質理論から導かれた稀釋熱の理論は、その稀釋熱の符號が正であつてその値が $\sqrt{c}$ に比例するといふばかりでなく、 $V_e \sim \sqrt{c}$ 曲線の傾斜に於ても、電媒常数の實驗値の不確實さを考慮に入れると大體正しいと云ふことが出来て、逆に Debye-Hückel の限界法則が純熱化學的立場からも實證されたと云へるだらう。

(B) 電解質非水溶液

電解質の非水溶液の稀釋熱については、Wolfenden, Gatty, Smith, Jackson が [II] で述べた廻轉型斷熱マイクロロジメーターを用ひて、測定を行つて居る。Wolfenden 等の data²⁰⁾ は範圍が比較的狭く、正確度も Lange の所謂示差方法によつて得られた正確度に比すべくもないのであるが、電解質の水溶液と非水溶液を關係づけるものとして價值あるものと思へる。強電解質理論によれば、水溶液と非水溶液は唯その溶媒の電媒常数の數値だけ異なるのみであるから、既に述べた Debye-Hückel の限界法則は非水溶液にも適用さるべきである。併し實驗は使用されたカロリメーターの性能上、限界法則を調べる程高い稀釋度で行ふことは出来ず、比較的濃厚溶液で行つて居る。

1~1價電解質の濃厚水溶液 ($c > \frac{N}{20}$) では、 L_i 鹽、及び弗化物を除いては、稀釋熱(此處では V_e 曲線の傾斜を意味する。)は負であつて唯非常に稀釋度の高いときのみ正であつた。而も水の如き溶媒の中に於てすら、非常に稀釋度の高い場合に於て猶、同型の電解質間に個別性が認められて居るので、非水溶媒の如く、電媒常数の小さいものでは更に大きい理論からの背馳があるだらうとの豫想が持たれたのであるが、實驗の結果は意外にも非水溶液に於ては一般に(例外はあるけれども)全濃度に於て稀釋熱は正であることを示して居る。(第六表)

電解質の稀釋熱の符號と其の大きさを理想的舉動から離すと考へられる澤山の因子の中、特に濃度の高い場合には、イオン對の分離 (breaking down of ion-pair) とイオン圈の高次のエネルギー項によつて重大な役割が演ぜられるに違ひない。此等の相似た因子の結びついた影響は電導度の測定から眞の解離恒數²¹⁾ を計算する方法によつて調べることが出来る。Ogston

第六表 非水溶液の稀釋熱 (20°C) kcal/mol.

CH₃OH

鹽	最初の濃度 C_1	最後の濃度 C_2	發熱量 $V_{C_1}-V_{C_2}$	$\Lambda' = \frac{V_{C_1}-V_{C_2}}{\sqrt{C_1}-\sqrt{C_2}}$
NaCl	0.094	0.052	+0.15	+1.9
	0.023	0.008	+0.27	+4.7
NaI	0.408	0.205	+0.258	+1.39
	0.205	0.094	+0.226	+1.55
NaClO ₄	0.023	0.011	+0.14	+2.9
	1.415	0.647	+0.761	+1.976
	0.900	0.244	+0.557	+2.06
	0.008	0.0035	+0.12	+4.2
NEt ₄ Br	1.133	0.576	-0.025	-0.083
	0.576	0.291	+0.004	+0.19
	0.137	0.065	+0.072	+0.67
	0.016	0.0077	+0.11	+1.2
NEt ₄ NO ₃	0.954	0.437	-0.027	+0.09
Ag NO ₃	0.073	0.025	+0.18	+1.6
Ca(NO ₃) ₂	0.365	0.164	+0.28	+1.4
CaCl	0.162	0.069	+0.65	+2.7

CH₃NO₂

NaClO ₄	0.017	0.008	+0.06	+1.6
NEt ₄ Pic	0.199	0.097	+0.06	+0.43
	0.025	0.012	+0.045	+0.97

C₆H₅NO₂

NEt ₄ ClO ₄	0.020	0.0095	+0.09	+2.0
NEt ₄ Pic	0.100	0.050	+0.12	+1.3
	0.025	0.0124	+0.06	+1.3

H₂O

NaClO ₄	0.502	0.233	-0.14	-0.62
AgNO ₃	0.366	0.157	-0.13	-0.60
AgClO ₄	0.512	0.221	-0.10	-0.41

はメタノール及びエタノール中に於ける、1~1 價電解質の電導度の測定から真正解離恒数を求めて、それから解離熱を與へて居るが、其の結果を見ると負の解離熱を示したものは NEt₄Br, NEt₄ClO₄, NEt₄Pic で他の金属カチオンを持つ鹽はすべて正の解離熱であつた。稀釋熱、解離熱が一般に正の値を持つと云ふ事は其處に何かの関係があるのかも知れない。イオン對の解離熱は二つのイオンの溶媒和熱の和からイオン對の媒和熱を減じたものに等しいと考へられる。後者は前者に較べて小さいと考へるのは不當でないから、ある鹽については、イオンの溶媒和熱の最も小さい様な溶媒では解離熱は負となるものと考へられる。此の見地から稀釋熱と解離熱の関係は意味が深い。イオンの溶媒和熱が普通より小さい溶媒に於ては負の稀釋熱が現れるだらうと豫想されるが、實驗結果から此の期待通りに負の稀釋熱の現れるのは

與へられた溶媒中に於ける溶解熱が水中におけるその鹽の溶解熱より小さい少數の鹽類に限られて居ることがわかる。猶1~1價鹽の水溶液に於ける A' の値が理論的の限界値 A より小さい個別性を有して居るのに非水溶液の場合は A' の値が理論値の A より大きかつたと云ふ事實も注目すべきである。更にメタノール中で負の解離熱を持つ NE_4 鹽が正の解離熱を持つ金屬鹽より A' の値が小さいと云ふことから溶液中におけるイオン對の存在を考へ度くなると Wolfenden は述べて居るのであるが、この點については更に充分の吟味が必要であると思はれる。

(C) 非電解質水溶液

最後に非電解質水溶液を稀釋する時の熱變化につき述べる。非電解質水溶液の稀釋熱の測定は今迄數少なく而もそれは電解熱の擔當する稀釋熱より遙かに小さい値を示して居るに過ぎないものであり、Debye-Hückel の限界法則に従ふか否か、又溶質の性質の影響等についての研究はないと云つて良い。斯様な點を調べる目的で Gucker と其の共同研究者は²²⁾ Lange の differential twin calorimeter を改良して Dervar 瓶の代りにタンタラム製の二つの熱量計容器を用ひて 10°C まで測定し得る新しい斷熱マイクロカロクメーターを製作して、それを用ひて先づ蔗糖水溶液の稀釋熱を測定して居る。第七表は Gucker の發表した實驗結果の一部であ

第七表 蔗糖水溶液の稀釋熱 (20°C)

最初の濃度 C_1	最後の濃度 C_2	$-\Delta H$ cal/mol	$\Delta H/\Delta C$
0.2000	0.1900	1.33	133
0.1900	0.1800	1.27	127
0.1800	0.1700	1.28	128
0.1700	0.1600	1.31	131
0.1600	0.1500	1.28	128
0.1240	0.1180	0.78	131
0.2000	0.0050	26.0	133
0.2000	0.0100	24.2	127
0.1500	0.0050	19.0	131

(30°C)

最初の濃度 C_1	最後の濃度 C_2	$-\Delta H$ cal/mol	$\Delta H/\Delta C$
0.2000	0.1900	1.42	142
0.1900	0.1800	1.40	140
0.1600	0.1500	1.39	139
0.1420	0.1340	1.11	139
0.1080	0.1020	0.84	139
0.2000	0.0100	27.2	143
0.2000	0.0050	27.1	139

るが第七表に於て、第一列、第二列は各々始めと終りの濃度 (C_1 及び C_2)、第三列の $-\Delta H$ は1モルにつき發生した稀釋熱 ($C_1 \rightarrow C_2$ 迄) である。稀釋することによるモル濃度の變化を ΔC で表して $\frac{\Delta H}{\Delta C}$ を求めて見ると第四列に示す様に略一定値が得られた。而るに Lange の積分モル稀釋熱 V_c を用ふるときは $\Delta H = V_{C_2} - V_{C_1}$ なる關係が成立するから $\frac{\Delta H}{\Delta C}$ が一定であると云ふことは V_c が c に對して直線關係にあることになる。これは電解質では V_c が $\sqrt{c}$ に直線關係にあつたのと比較すると全く對蹠的であつて、非電解質、電解質の本質的差異がその稀釋熱のからも見られるわけである。

猶蔗糖溶液の濃度が 0.2M/L を越

すと、稀釋熱は濃度と二次關係で結ばれる様になつて居るが²³⁾ 勿論かゝる方面について斷定的な結論を下し得る程廣範な研究は未だ行はれて居ない様である。

〔IV〕 溶解熱稀釋熱の熱力學的取扱ひ

鹽の溶解熱、稀釋熱の値を溶液の熱含量 (heat content) の立場から取扱ふことは、アメリカの熱化學者²⁴⁾ に依つて盛んに行はれる。茲では、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の二元系

の溶解熱, 稀釋熱を測定した Ewing 等の研究報告を紹介して, その方法の概括を述べる. Ewing, Brandner, Guyer は二價金屬の硝酸鹽の研究を續けて居り, 既に蒸氣壓²⁴⁾及び溶解度²⁵⁾の測定を行つて居るのであるが, 最近更に溶解熱, 稀釋熱²⁶⁾を測定して, その結果を發表して居る. 此等の鹽が研究の對象に選ばれた所以は, 此等の鹽が常溫より高い融點を持つ數種の水和物を持つことに依るものと思へる. (第八表)

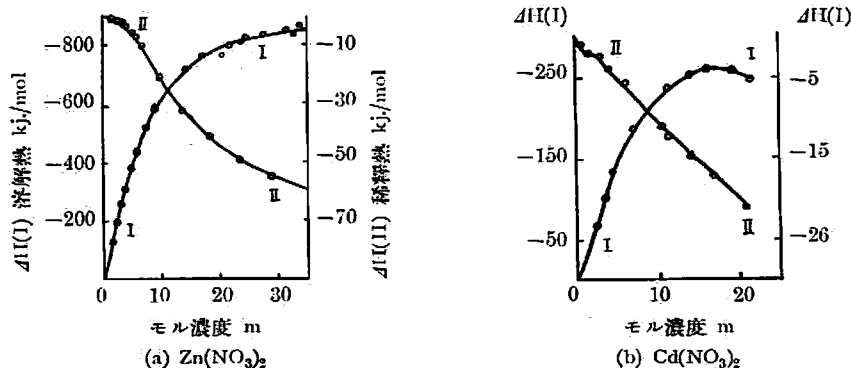
Ewing 等は稀薄硫酸銅溶液を恒温槽の液に用ひ, 金屬製カロリメーターと恒温槽の溫度差を熱電對を zero-instrument に用ひ 0.01° 以内に保つ様に稀薄硫酸銅溶液に交流を通して斷熱的に操作し得る熱量計を考案して²⁷⁾ それを用ひて硝酸亞鉛及び硝酸カドミウムの溶解熱を測定した處第八表に示す様な結果を得た.

第八表 硝酸亞鉛及び硝酸カドミウムの溶解熱

	最後の濃度 m/l.	溶 解 熱 joules/mol		
		最後の濃度に 對する ΔH	無限稀釋に對 する 補 正	無限稀釋に對 する ΔH
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.010	-84096	-775	-84871
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (m.p. 73.9°C)	0.039	-48061	-1255	-49728
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\%$ 55.4 $^\circ$)	0.022	-28672	-1050	-29722
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\%$ 44.7 $^\circ$)	0.050	-11315	-1320	-12635
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\%$ 36.1 $^\circ$)	0.026	+24503	-1100	+23403
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.073	-32730	-1130	-33860
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m.p. 56.8°C)	0.089	-5023	-1240	-6263
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\%$ 59.5 $^\circ\text{C}$)	0.077	+20455	-1160	+19295

ΔH は溶液の熱含量の變化を joules/mol で表してあるから+符號は吸熱を意味することになる. 従つて第八表から分る様に固體の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ に水分子が水和して行くとその溶解の發熱量が規則的に減少して $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に於ては逆に吸熱になつて居る. 此の事は注目すべきであつて, [II]で述べた Wolfenden の假定した $L_0 = W - U$ の關係式について, W を一定と考へて U が増すと考へると巧みにこの現象の説明にはなるけれども, しかし單にこれだけでは W は媒和熱であるのは明かであるが, U の物理的意味に關しては何等の示唆を與へるものではない.

次に稀釋熱の測定結果, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の溶液を無限大の水で稀釋したときの熱含量の變化 (1 モルについて) を溶液の初濃度に對してグラフ上に求めて見ると第三圖の曲線



第三圖 稀釋熱及び溶解熱

II の様になる。(曲線 II は、 V_c-c 曲線に相等するわけであるが、茲では溶液の熱含量の變化として取扱つて居るので符號が逆になつて居る。) この曲線 II と第八表によつて與へられる無水鹽の溶解熱の値を組合することによつて、無水鹽の m モルが 1000gr の水に溶かされた時の 1 モルについての熱含量の變化—積分溶解熱—を求めることが出来る。それが第三圖に於ける曲線 I であつてこの場合横軸は溶解の終濃度を表すことになる。 $\Delta H_I = (-I_{\infty}) - \Delta H_{II}$

以下 ΔH で曲線 I 即ち ΔH_I を表すものとする。

$$\Delta H = n_1(\bar{H}_1 - H_1) + n_2(\bar{H}_2 - H_{2(c)}) \quad (1)$$

茲に $\bar{H}_1$ は溶液中水一モルの熱含量、 H_1 は純水中水一モルの熱含量、 $\bar{H}_2$ は溶液中鹽一モルの熱含量、 $H_{2(c)}$ は結晶中無水鹽一モルの熱含量、 n_1 及び n_2 は溶液に含まれる水と鹽とのモル比である。曲線 I の傾斜は無水鹽のモル偏溶解熱 (partial molar heat of solution) を與へる。

$$\frac{d(\Delta H)}{dm} = \bar{H}_2 - H_{2(c)} = \Delta H_2 \quad (2)$$

$$\Delta H = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2$$

茲に ΔH_1 及び ΔH_2 は水及び鹽の偏分子溶解熱と名付くべきものであつて、此等は他の表現で定義すると水の一モル又は鹽の一モルを濃度が變らぬ程多量の溶液で溶かした時の熱含量の變化である。

第三圖の曲線 I を

$$\Delta H = am + bm^2 + c$$

と置いて最小二乗法によつて a, b, c を決定する。又 1000gr の水は 55.51 モルに相當するから

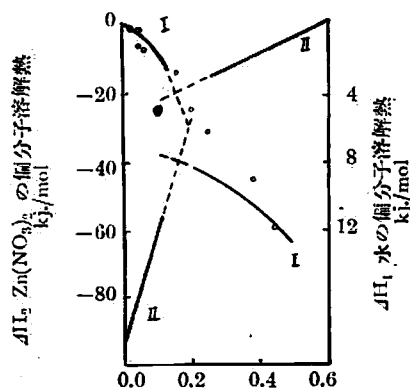
$$m/55.51 \equiv n_2/n_1$$

$$\therefore \frac{d}{dm}(\Delta H) = a + 2 \times 55.51b(n_2/n_1) = \Delta H_2$$

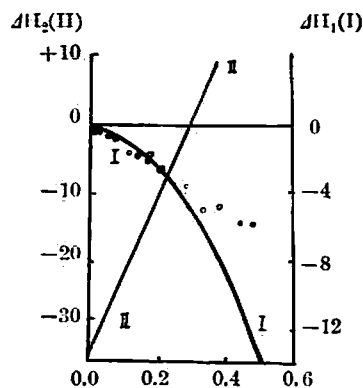
$$\therefore \Delta H_1 = -55.51b(n_2/n_1)^2 + c/55.51$$

第三圖から $Zn(NO_3)_2$ に対しては

$$\begin{cases} 0 \sim 10 \text{ m/L} \cdots a = -92406 & b = 2933 & c = 0 \\ 6.5 \sim 35 \text{ m/L} \cdots a = 26703 & b = 413.5 & c = -410896 \end{cases}$$



(a) $Zn(NO_3)_2 - H_2O$



(b) $Cd(NO_3)_2 - H_2O$

第四圖 偏分子溶解熱

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ に対しては m の全範囲に亘つて

$$a = -33050, \quad b = 1023, \quad c = 0$$

が決定されそれから偏溶解熱 $\Delta H_1, \Delta H_2$ を上の計算法により求めた結果が第四圖 (a, b) の關線である。溶液内における、水の偏溶解熱は、溶液の蒸氣壓の値からも計算出来る。第四圖で○で示してあるのは同じ著者達に依つて、溶液の蒸氣壓の値から得られた水の偏溶解熱の値²⁴⁾で、ある程度的一致を示して居ると言へやう。

[V] 理想溶液と溶解熱

近年液體及び溶液に關する理論的考案が、澤山の實驗を背景にして行はれた結果、吾々は液體の分子間に働く力とか、液體及び溶液の構造について可成り明確な考へを持ち得る様になつたが、茲ではその全貌について述べるといふわけではない。唯、斯かる研究の結果が溶解熱の解釋の上に及ぼした影響について觸れて見やうと思ふ²⁵⁾。1930年頃迄に理論家が複雑なる溶液一特に強電解質溶液一に付ては實に多くの考察を行つて居るのに、簡単な溶液に対しては Van't Hoff の稀薄溶液と理想瓦斯間の類推が實した稀薄溶液理論の他は、何等の考慮も拂はなかつたのは驚くべきことである。何故なら Van't Hoff の稀薄溶液理論が事實と遙かに離れた假設に過ぎないことは、既に知られた種々の實驗の結果から明かにされて居たからである。Van't Hoff の稀薄溶液理論に於ては結局溶質分子が真空中瓦斯分子と全く同様な舉動をするものと考へたものであつて、其の場合溶媒は唯真空に置換はつたものに過ぎぬ。液體と瓦斯體の分子間に働く力がその性質の上に全く異なる影響を及ぼすことは、例へば粘性と云ふ一つの物理性に考慮を廻らせば了解されるだらう。即ち溫度が上昇すると液體の粘度は減少するが氣體の粘度は増加する。壓力の變化について見ても液體の粘度は壓力と共に増加するが、氣體の粘度は壓力によつて殆んど影響を受けない。若し稀薄溶液の溶質が實際瓦斯狀にあるとすれば、溶媒と現象の起らない場合、容積變化を無視すると、瓦斯の溶解熱は零であり、溶質が液態又は固態の場合の溶解熱は各々略々蒸發熱及び昇華熱に等しい筈である。然し實際の溶解熱の値は他の因子に依る誤差以上にかゝる見解の結論と違ふはなれて居るのであつて、むしろ溶質が液態の場合の溶解熱が零に近く、固態及び氣體の場合は各々熔融熱、凝縮熱に近い値を示して居る。Kendall, Hildebrand, Evans, Butler 等の見解に従ふと他の特殊の因子—例へば溶媒和—の起らぬ理想的な場合に於て (理想溶液) 氣體の溶解熱は凝縮熱に等しく液體の溶解熱は零であり、固體の溶解熱は熔融熱に等しい。換言すると、如何なる物質もある液體に溶かされる時、それ自身 (溶質) が液態狀態とならなければならない。最近な例を挙げると砂糖の様なものに對して熔融と溶解が砂糖そのものだけについて考へると同意義語 (Synonym) である。斯かる考へ方は既に古く Van Laar に依つて提唱されたものであるが、當時は唯その數學的興味のみを以つて取扱はれたに過ぎず、其の後 G. N. Lewis 等によつて少しく簡單化して取扱はれるに至り、昨今上記の人達の努力によつて、“理想溶液”と實在溶液の關係が相當明かにされるに至り、理想溶液論として體系づけられるに至つたわけである。理想溶液を上記の如く定義すると、理想溶液に對しては Raoult の法則が完全に當てまるのであるが、實在の溶液は Raoult の法則からの偏差があるのが普通である。

この理想溶液を形成する溶解現象に對して、Evans と Polanyi の溶解度の溫度係數の測定を基礎とした、反應動力學的考察の結果によれば²⁶⁾、 x を溶液における溶質の分子率とすると一般に

$$\frac{\partial \log x}{\partial T} = \frac{H}{RT^2}$$

$$\therefore \log_{10} x = \log_{10} e \cdot \frac{H}{RT} - b \quad (1)$$

となる。茲に H は溶質の溶解熱である。

今 S を溶解に伴ふエントロピーの變化として、 $x=1$ の時も(1)式が成立するものとする

$$b = \log_{10} e \cdot \frac{S}{R}$$

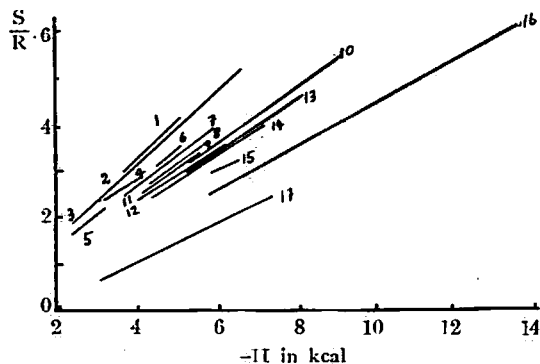
とすることが出来る。若し(1)に従ふ溶媒及び溶質が理想溶液を形成するものとすれば、 H は溶質の熔融潜熱 λ_r に等しく、 T_r を溶質の熔融する絶対温度とすると

$$S = \frac{\lambda_r}{T_r}$$

$$b = \log_{10} e \cdot \frac{\lambda_r}{RT_r}$$

$$\therefore \log_{10} x = \log_{10} e \cdot \frac{\lambda_r}{RT} - \log_{10} e \cdot \frac{\lambda_r}{RT_r}$$

一つの溶質に對してすべて理想溶液を形成する一聯の溶媒中に於ては溶解熱は λ_r であり、溶解のエントロピー變化は $\frac{\lambda_r}{T_r}$ であつて、而も其等が總ての溶媒に對して無關係に等しいことになる。實在の溶液は理想溶液でないから、溶解熱が熔融熱に全く等しくはないけれども、溶解熱とエントロピー項 b が次の簡単な關係で結びつけられる多くの場合がある。(第五圖)



Key to solutes

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| 1 Benzoyl chloride | 10 Acenaphthalene |
| 2 Nitrobenzene | 11 Phenanthlene |
| 3 Benzene | 12 o-Dinitrobenzene |
| 4 Ethylene | 13 Fluorene |
| 5 Phenol | 14 Benzoic acid |
| 6 o-Nitrophenol | 15 p-Dinitrobenzene |
| 7 α-Chloroacetic acid | 16 Carbazole |
| 8 Naphthalene | 17 Carbazole |
| 9 m-Dinitrobenzene | |

第五圖 エントロピーと溶解熱

ことを知ることが出来る。

第十表に種々の溶質に對する ST_r の値が擧げられてある。その溶質が理想溶液を形成するものとすれば

$$b = \rho H + c \quad (2)$$

第五圖で擧げられた如き溶質に對し、溶媒として擧げられるものを列記して見ると、metahydroxyl benzaldehyde, fluoren, o-, m-, p- nitrailline, benzalchloride, cinnamic acid, acetone, ethyl ether, ethyl acetatt, chloroform, carbon tetrachloride, Napht-halene, nitrobenzene, benzil, acetophenone, o-, m-, p-chlorobenzoic acid, benzene, phenol, piperonal, acetic acid, acetophenone, α-chloroacetic acid, pyridine, carbon bisul-phide 等である。

第九表には各溶質について熔融の溫度及び潜熱から計算された b の値と、第五圖の直線の傾斜から(2)式における ρ 及び c を決定して、それから逆に得られた b の値が比較されてあるが、これに依り、理想溶液も亦(2)なる式を満足すべきものなる

第 九 表

溶 質	$\rho \times 10^4$	c	$\lambda_{\text{cale.}}$	$T_f(^{\circ}\text{A})$	$b = \log_{10} e \cdot \frac{\lambda_f}{RT_f}$	b_{cale}
Benzoic acid	5.43	0.057	4.14	394.4	2.28	2.30
Naphthalene	6.16	0.016	4.56	358.1	2.80	2.82
Phenanthrene	5.84	0.016	4.32	372.0	2.52	2.54
o-Dinitrobenzene	5.34	0.102	5.46	389.5	3.04	3.02
Benzene	7.84	0.000	2.37	278.5	1.85	1.86
Carbazole	4.57	-0.221	7.03	509.1	2.99	3.00
Nitrobenzene	7.79	0.022	2.77	278.3	2.17	2.18
o-Nitrophenol	6.96	-0.042	3.73	317.0	2.55	2.55
p-Dinitrobenzene	4.13	0.472	6.71	446.5	3.27	3.25
m-Dinitrobenzene	5.94	0.030	4.15	362.0	2.48	2.48
α -Chloroacetic acid	6.33	-0.017	2.80	334.7	1.82	1.83
Phenol	6.92	0.008	2.73	313.6	1.89	1.90
Benzoyl chloride	8.06	-0.023	—	272.8	—	—
Ethylenedibromide	6.05	0.466	—	282.7	—	—
Fluorene	5.63	0.006	—	337.5	—	—
Acenaphthene	5.87	0.040	—	368.0	—	—

第 十 表

溶 質	ρT_f	$(\rho T_f - 0.2172)$
Benzoic acid	0.2140	-0.0032
Naphthalene	0.2179	+0.0007
Phenanthrene	0.2172	0.0000
o-Dinitrobenzene	0.2077	-0.0095
Benzene	0.2181	+0.0009
Acenaphthene	0.2160	-0.0012
Carbazole	0.2323	+0.0151
Nitrobenzene	0.2162	-0.0010
o-Nitrophenol	0.2203	+0.0031
p-Dinitrobenzene	0.1840	-0.0332
m-Dinitrobenzene	0.2150	-0.0022
α -Chloroacetic acid	0.2190	+0.0018
Phenol	0.2182	+0.0010
Benzoyl chloride	0.2200	+0.0028
Ethylenedibromide	0.1710	-0.0462
Fluorene	0.2180	+0.0008

$$\rho = \frac{\log_{10} e}{RT_f}$$

であるから

$$\rho T_f = \frac{\log_{10} e}{R} = 0.2172$$

となる。

従つて $\rho T_f - 0.2172$ はその溶質の形成する溶液の理想溶液からの偏差の度を表はすことになるが第十表に挙げられた様な溶質では、その偏差は極めて小さい数値で無視しても良いと思へる。其時は (2) は近似的に

$$\frac{S}{R} \approx \frac{H}{RT_f}$$

となる。即ち理想溶液が形成される場合のみならず、(2) なる方程式を満足する多くの場合も——理想溶液からの偏差が

小さいので——溶解に於けるエントロピーの變化は溶解熱を熔融温度で除したものに依つて與へられると Evans は結論して居る。

同様な考察は、Butler によつても試みられて居るが、Butler は溶解度を與へる實驗式としては

$$R \log x = \frac{A}{T} + B$$

が成立して、溶解熱の正確な値は、飽和溶液の活性係数を 1 とすると

$$\Delta H = A - \frac{d(\log f)}{d\left(\frac{1}{RT}\right)}$$

で與へられるものと述べて居る。

以上、極く簡単に理想溶液論に於ける溶解現象の取扱ひについて述べたが、勿論斯かる場合は他の因子の起らぬ場合であつて、實際は溶媒和の如き現象を作ふ場合の方が多いわけである。そして溶媒和又は水和に作つて生ずる熱變化に關しては、理論的方面にも實驗的方面にも興味深い研究が多い³⁰⁾ のであるが、其等については一切割愛することとする。

文 献

- 1) Roth, *Thermochemie*, p. 93 (1932).
- 2) Born, *Z. Physik.*, 1, 45 (1920).
- 3) Bjerrum & Larsson, *Z. Physik. Chem.*, 127, 369 (1927).
- 4) Askew, Bullock, Smith, Tinkler, Gatty & Wolfenden, *J. Chem. Soc.*, 1368 (1934).
- 5) Lipsett, Johnson & Maass, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 935, 1940 (1927).
- 6) Askew, Jackson, Gatty & Wolfenden, *J. Chem. Soc.*, 1362 (1934).
- 7) Lannung, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 68 (1930).
- 8) Moss & Wolfenden *J. Chem. Soc.*, 118 (1939).
- 9) Debye & Hückel, *physik. Z.*, 24, 185, 305. (1923): Debye, *ibid.*, 26, 93 (1925): 堀場, 本誌, 1, 242(1927).
- 10) Lange & Robinson, *Chem. Rev.* 9, 89 (1931).
- 11) Gross & Halpern, *physik. Z.* 26, 403 (1925): Bjerrum, *Z. physik. Chem.* 119, 145 (1926).
- 12) Richard & Rowe, *J. Am. Chem. Soc.* 42, 1121 (1920): 43, 770, (1921).
- 13) Bjerrum, *Trans. Farad. Soc.*, 23, 445 (1927).
- 14) Lange & Meixner, *Physik. Z.* 30, 671 (1929).
- 15) Gatty, *Phil. Mag.*, 11, 1082 (1931): Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2637 (1931).
- 16) Lange u. Mitarbeitern, *Naturwiss.*, 15, 521 (1927): 19, 359 (1931). *Z. Elektrochem.*, 33, 439 (1927): 34, 566 (1928) *Z. physik. Chem.* [A], 148, 97 (1930): 150, 349 (1931): 152, 1 (1931): 157, 1 (1931).
- 17) Nernst, *Z. Elektrochem.* 33, 428 (1921).
- 18) Lange, *Physik. Z.* 29, 769 (1928).
- 19) Gronwall, LaMer & Sandved, *physik. Z.*, 29, 358 (1928).
- 20) Jackson, Smith, Gatty & Wolfenden, *J. Chem. Soc.* 1376 (1934).
- 21) Davies, *J. Chem. Soc.* 645 (1933).
- 22) Gucker, Pickard & Planck, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 459 (1939).
- 23) Naudé, *Z. physik. Chem.* 135, 209 (1928). Valender & Perman, *Trans. Farad. Soc.* 27, 124 (1931).
- 24) Ewing & Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1046 (1937), Ewing & Guyer, *ibid.*, 60, 2707 (1938).
- 25) Ewing & c., *ibid.*, 55, 4827, 4820 (1933).
- 26) Ewing, Brandner & Guyer, *ibid.*, 61, 260 (1939).
- 27) Ewing, *ibid.*, 55, 3603 (1933).
- 28) Kendall *Trans. Farad. Soc.*, 33, 2 (1937).
- 29) Evans & Polanyi, *ibid.*, 31, 875 (1935): 32, 1333 (1936): Evans, *ibid.*, 33, 166 (1937).
- 30) Butler, *ibid.*, 33, 229 (1937).