

固体試料用蒸気圧測定装置

物質を十分に排気した気密容器に入れ、一定温度に置くと、試料上の空間はその物質の蒸気で満たされます。長時間おいて平衡に達したときの圧力をその物質の飽和蒸気圧と呼びます。1成分系の場合、蒸気圧と温度はクラウジウス・クラペイロンの式で関係づけられ、その式を用いて蒸発のエンタルピー、エントロピーを決定することができます。またこの式は温度と圧力が独立に変えられないことを示しており、ギブズの相律の意味で1変系をなしています。つぎに試料として水和物結晶のように幾段階にも分解反応をする化合物を考えます。固相は異なる段階の水和物として存在します。気相は水蒸気です。この系が一定温度で熱力学的平衡にあるとき、固相は通常は2相から成ります。その蒸気圧は共存する2相のうち蒸気圧の高いものによって定められます。この系も1変系であって、蒸気圧の温度依存性から解離反応のエンタルピーとエントロピーが決定されます。例外的な場合として固溶体が発生することがあります。この場合には温度と圧力を独立に変化させることができますから2変系です（それに応じて固溶体の組成が変化します。液体混合物については温度と圧力を変えられるのが普通です）。このように蒸気圧測定は第一にどのような固相が存在するか、あるいは固溶体が発生するかという物質の安定性についての基本的な知見を与えてくれます。第2にエンタルピーやエントロピーの値としてその安定性を定量的に決定することを可能にします。

我々の試作した蒸気圧測定装置は図1のような構造をもちます。試料容器Dはガラス配管によって圧力計A、フラスコE、トラップFと結

合され、油拡散ポンプで $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Paまで排気されます。また、ガラスコックによって各部は適宜区切ることが出来ます。Gは試料温度を制御するための空気恒温槽です。Eは気相の体積を適切な大きさにするための空間、Fは試料から除いた気相成分を捕取するためのものです。圧力計Aはブルドン管の内部Bと外部Cの圧力差を測定するもので約0.7 Pa（ ~ 0.005 mm Hg）の分解能があります。水銀柱で直接に測定するよりはるかに高い分解能をもち、また自動平衡型という利点もあります。しかしブルドン管は相対的測定器ですから水銀マンオメーターで較正する必要があります。もちろん水銀マンオメーターの読取り誤差のゆるす範囲の確度でしか較正できませんが、3/4気圧にわたる広い圧力で較正することによって微小圧力に対しても高い精確度の圧力目盛をつけることができます。

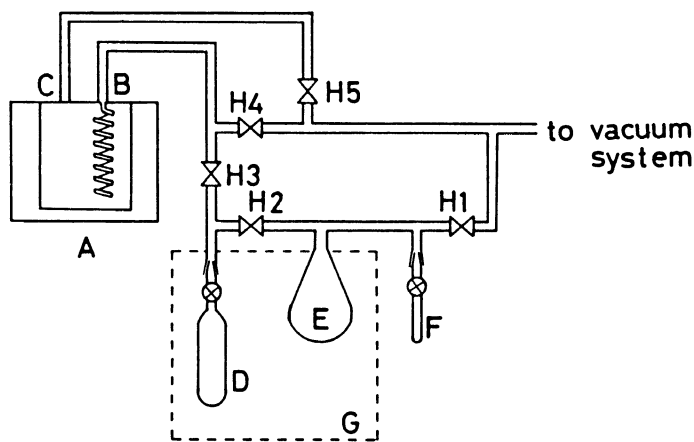


Fig. 1 Apparatus for vapor pressure measurement.

この装置による測定の例として過塩素酸ランタン水和物の等温蒸気圧曲線を図2に示します。ここで縦軸は水蒸気圧、横軸は固相全体としての平均水和数です。この量は試料質量と、系から取り除いた水の量から計算されます。7

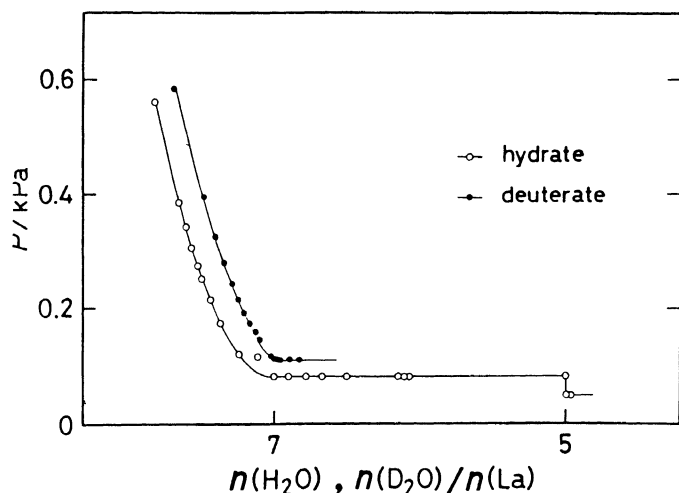


Fig. 2 Isotherms of the lanthanum perchlorate hydrate and deuterate.

水和物から5水和物の間では水の量によらず圧力は一定です。脱水を続けてすべてが5水和物になったところで圧力が下がります。これは5水和物とさらに水和数の小さい結晶の共存に移ったからです（低次水和物の組成は今のところ不明です。無水物の可能性もあります）。非常にめずらしいのはこの図の左端の部分です。この領域では水を除くにつれて蒸気圧が徐々に減少します。これは固相が一定組成をもたないことを意味し、はじめに述べた固溶体の生成によるものと解釈されます。水和物がこのように固溶体を作ることは例外的な振舞いといえます（この物質の熱容量測定による研究について本レポートの研究紹介11を御覧下さい）。

2相平衡領域の蒸気圧の対数を温度の逆数に対してプロットすると、良い近似で直線が得られます（図3）。この直線の傾きと切片から解離反応のエンタルピーとエントロピーが決定されますが、それについては別の機会にゆづります。

このように蒸気圧測定はギブズエネルギーの変化を実験的に決定する方法として熱測定と相

補的な関係にあり、両者の組合せによって、化学熱力学の重要な一側面をカバーすることが出来ます。本装置は大学院生猪口康博君と、現在住友金属勤務花畑浩喜君の努力で完成したものです。

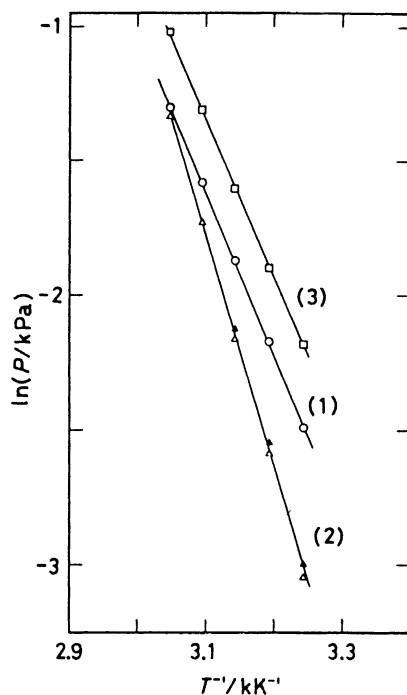


Fig. 3 Vapor pressure of (1) the heptahydrate, (2) pentahydrate and (3) heptadeuterate as a van't Hoff plot.