

を用いれば分子量未知でも測定が可能である。

Knudsen 法などの流出法は、一般に精度の高いデータを得るための制約がかなり厳しいが、活量を求める場合には、2つの成分を同時に流出させその流出比を求めることにより、温度やセルの形状をあまり顧慮する必要なく目的を達することができる。流出比に比例する量なら何を測ってもよいので、クヌードセン型高温質量分析計で2成分のイオン電流の比を測り活量を求める方法が流行になっている。

起電力測定法は目的とする電池の起電力だけを副次反応なしに安定な状態で測定でき、イオン価が正確に知られていれば、もっとも優れた活量測定法といえる。とくに ΔH や ΔS などを算出するために温度係数が必要な場合に好適である。mobilityについて制約があり各成分の ΔG° 差がおよそ $5 RT$ より小さな反応については難しい。 $KCl - LiCl$, $NaCl - KCl$, 溶融スラグなどの溶融電解度を用いる方法が普通であったが、最近は各種固体電解質の利用が流行になっている。

3. 溶融 Te, Se に対する B 族金属の溶解熱

北大・理 前川 尚, 横川敏雄

北大 丹 羽 貴知蔵

溶融金属とカルコゲン元素 (S, Se, Te) の間では種々の化合物が形成される。混合熱はこの事を反映し、化学量論的な化合物の組成で最大値を示し、その絶対値も金属—金属間の混合熱よりはるかに大きい¹⁾。この事は液体状態においても、固体状態に似た構造が保たれていることを示す。これらの系が液体半導体としての性質を持っている一つの理由である。一方これら成分の周期律表に於ける相対位置から、系に形成される化合物は、若干イオン性を持って

いと考えられ、生成エネルギーには電荷移動およびクーロンカがかなり大きなウェイトを占めていると思われる。我々はこのような特殊な混合融体の熱力学的性質を調べる一環として、熔融 Te, Se に対する B 族金属 (Ag, Cd, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Zn) の溶解熱を測定した。詳細は別に発表する予定であるが、結果の要約を以下に述べる。

図 1, 2 に混合熱の結果を示す。調べた組成範囲で混合熱は、濃度に対して直線的に変化している。ただし、Cd - Se 系および Zn - Se 系の場合には溶解度が測定温度で小さく、測定できなかった²⁾。Te 系, Se 系でこの直線を純金属迄外挿したときの金属側軸との切片の値は、無限希釈における各種金属の溶解熱を与えることになる。今これら溶解熱を考察する上で溶解機構を次の様に考えた。

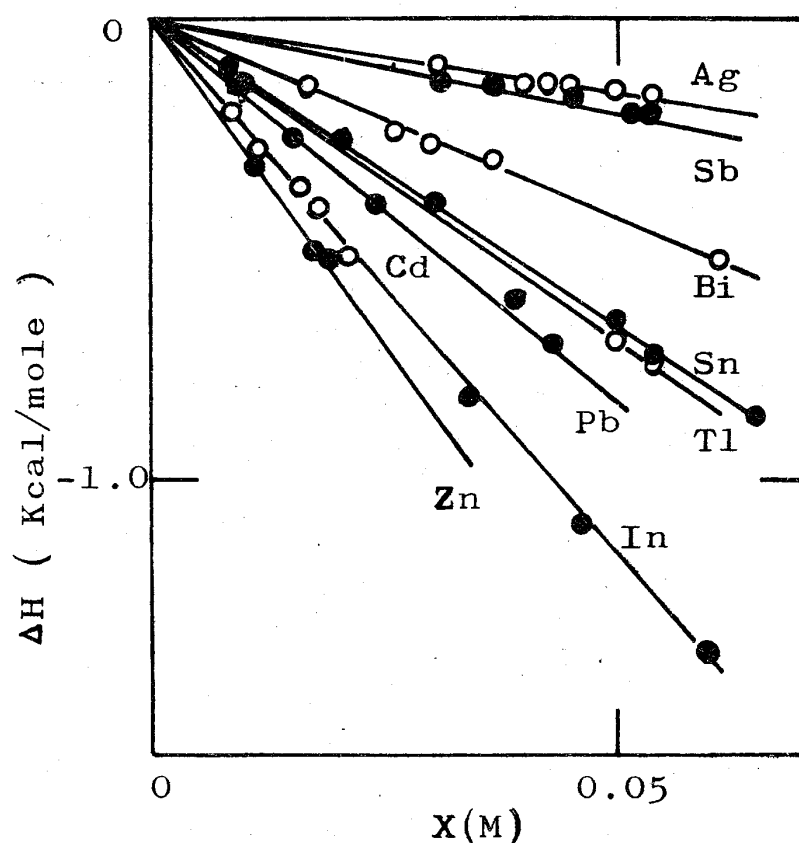


Fig.1 Enthalpies of Mixing of Metal + Tellurium at 463 °C.

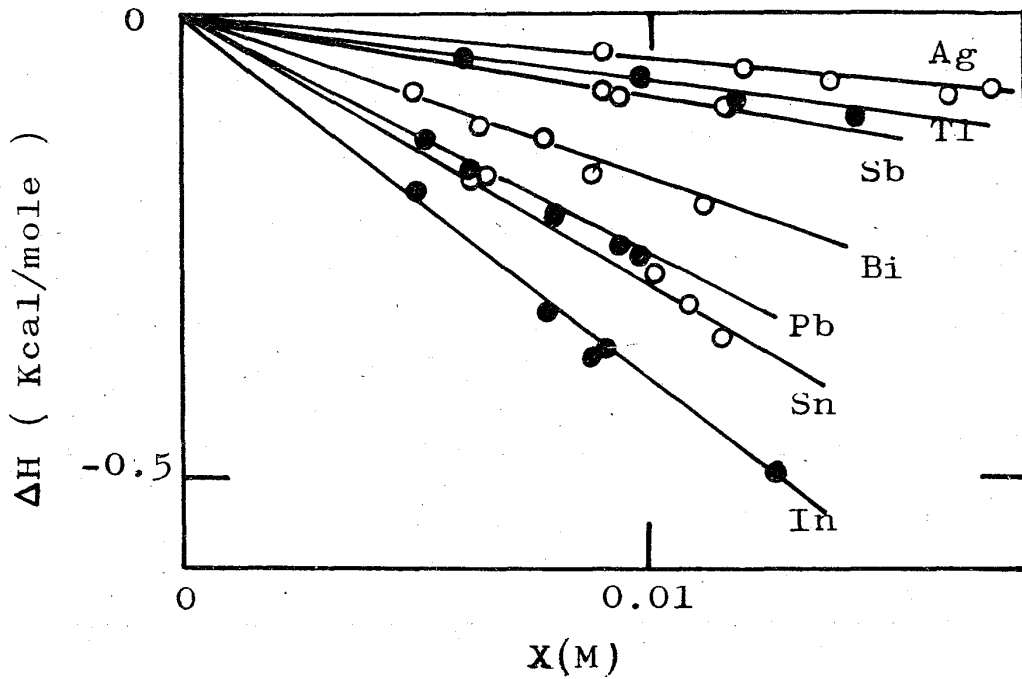
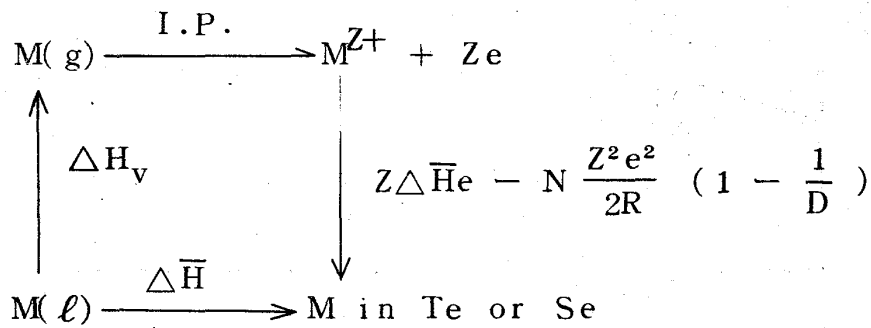


Fig.2 Enthalpies of Mixing of
Metal + Selenium at 460 °C



$$\Delta\bar{H} = \Delta H_v + \text{I.P.} + Z\Delta\bar{H}_e - N \frac{Z^2 e^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \quad (1)$$

ΔH_v : 金属の蒸発熱

I.P. : 金属の Z 次迄のイオン化エネルギー

$Z\Delta\bar{H}_e$: Z 個の真空中の electron を溶媒としての Te, ある
いは Se に溶かす時のエネルギー

$$-N \frac{Z^2 e^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{D} \right) : \text{真空中の半径 } R \text{ なる } M^{Z+} \text{ イオンを誘電率 } D \text{ の連続媒体と考へた Te あるいは Se に溶かす時の自由エネルギー}$$

(1)式を變形すれば

$$-(\bar{\Delta H} - \Delta H_v - \text{I.P.})/Z = -\Delta H_e + \frac{Z e^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \quad (2)$$

となり、左辺を $1/2R$ に対して plot すれば傾きが $Z e^2 \left(1 - \frac{1}{D} \right)$ 、切片が $-\Delta H_e$ の直線が得られる筈である。図(3)に Te に対しての結果を示す。

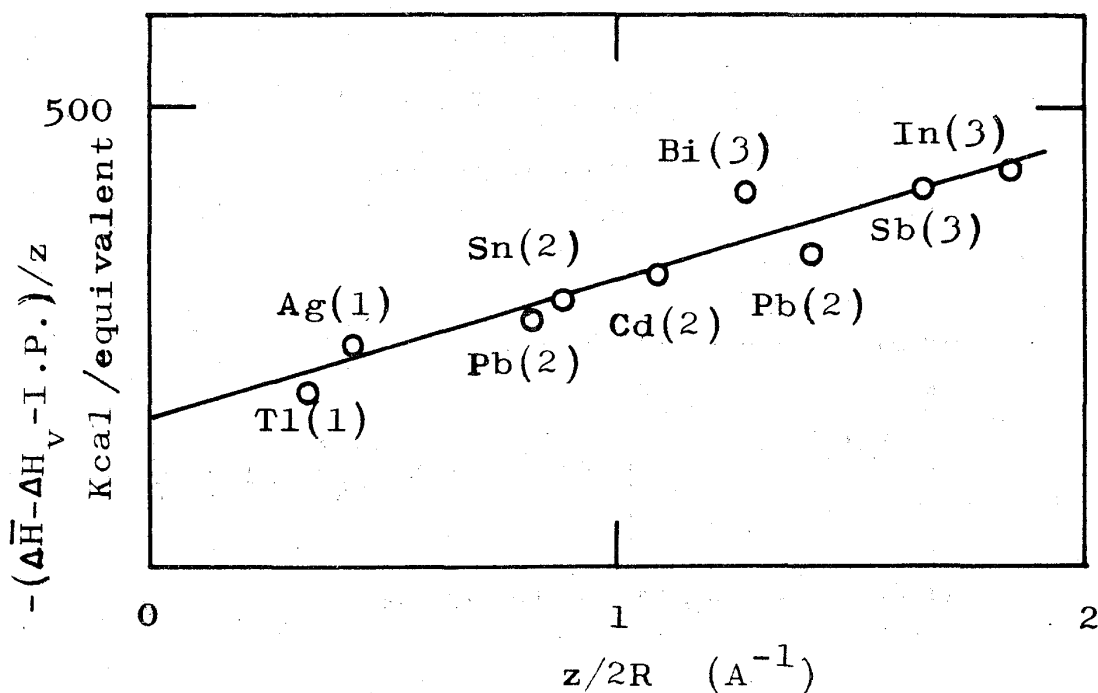


Fig. 3

図中カッコ内数字は Z を示し、 Z は系にできる化合物を想定した値を選んでいる。図より、かなり良い直線が得られる。最小自乗法を用いれば、結果は、

Te 系で $\Delta H_e = -1642 \pm 62 \text{ (kcal/electron)}$

Se 系で $-\bar{\Delta H}_e = -1795 \pm 260 \text{ (kcal/electron)}$

の値となった。

この取扱いは、溶媒を誘電率 D の連続媒体としていること、 Z のとり方に任意性が残っていること、溶媒和エネルギーを自由エネルギーで代用していることなど問題点があるが、水溶液の水和現象に似た簡単な取扱いで整理できることは興味のあることである。なお、 $\Delta\bar{H}_e$ 、 D の値の妥当性については、この実験だけからは言えない。

1) T.Maekawa, T.Yokokawa and K.Niwa

J.Chem.Thermodynamics, 3 (1), 143(1971)

ibid 3 (9), (1971) inpress

ibid 4 (1), (1972) inpress

2) M.Hansen, and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys,

McGraw - Hill : New York, (1958).

4. 単純液体金属の圧縮率・熱膨張係数の微視的理論

東北大理 長谷川正之, 渡部三雄

以前我々は単純液体金属の圧縮率について理論計算を行ったが¹⁾、今回は更にその定式化に基いて行った熱膨脹係数についての予備的な計算結果を報告する。

対象は電子・イオン相互作用に擬ポテンシャル理論が適用できるような単純金属に限定する。擬ポテンシャルについて 2 次摂動の範囲内ではイオン系 (イオン数 N , 体積 V) の運動に対するポテンシャル・エネルギーはフーリエ変換の形で次のようにイオンの座標を含まない項とイオン間二体相互作用との和で書き表わすことができる: