

氏 名	伊 達 薫 だ て かおる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 479 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on the P-V-T Relations of Ammonia and Binary Mixture Systems Containing Ammonia at High Pressure (高压下におけるアンモニアおよびアンモニアを含む二成分混合系の P-V-T 関係に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 丸 山 和 博 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

液体の圧力—体積—温度 (P—V—T) 関係は高压下の液体の性状のうち最も基礎的な知識である。

申請者の伊達薫氏は東北大学非水溶液化学研究所において、この種の物性の研究に多年従事していて、その主論文はアンモニアについての P—V—T 関係の測定に関するもので3部よりなっている。

主論文第1部においては純アンモニアについて気体領域では定容積法、液体領域では変容積法を測定法として採用し圧力測定の精度を改良し、圧縮係数 Z として誤差0.2%以下で測定結果を得ている。そして、これをもとにして第2ビリアル係数の検討を行なっている。気体部については既報のデータと0.2%程度の偏差で一致することが確かめられた。液体部については本測定値は100~200 atm で1~0.3%位低い値であることを明らかにした。ビリアル係数については理論値と5~10%の偏差で一致することを明らかにしている。

主論文第2部では純アンモニアに関し測定の行われていない臨界点付近の P—V—T 関係を変容積法で測定し、その臨界定数を決定している。温度 131.05~133.96°C, 圧力 108~110 atm の範囲に7本の等温線を求めて、その極小値 $(\partial P/\partial V)_{T, \min.}$ を圧力ならびに温度に対してプロットし、外挿して $(\partial P/\partial V)_{T, \min.} = 0$ なる点をもって臨界圧力 P_c , 臨界温度 T_c としている。その値は $P_c = 111.7$ atm, $T_c = 132.3^\circ\text{C}$ である。また臨界密度 $1/V_c$ については第1部の測定値に直径線の法則を適用して決定している。その値は $1/V_c = 0.2364\text{g/cc}$ である。これらの値は推奨値とおおむね一致している。

主論文第3部ではアンモニアを含む2成分混合気体 (Ar-NH_3 , $\text{N}_2\text{-NH}_3$) の P—V—T 関係につき検討している。測定方法は定容積法である。多数の測定値を平滑化して得られた結果を圧縮係数 Z としてまとめている。またこれを基にしてビリアル型状態式を作成して、その第2ビリアル係数をきめている。これと2分子間ポテンシャル関数を仮定して推算した値との比較検討を行っている。そして実験誤差範囲で一致することを見出し、仮定したポテンシャルの妥当なことを明らかにしている。

参考論文は四編あり、いずれも P—V—T 関係についての研究報告であって、主論文の前駆となり、

あるいは予備となった研究である。

論文審査の結果の要旨

自然現象を圧力を変えて考えるとき、先ず必要なのは $P-V-T$ の関係である。流体の性状を知るために最も基礎的な知識である。この性状に関する研究はヨーロッパ諸国においては19世紀中期より開始されているが、残念なことに我国においてはこのような基礎的知識の集積は誠に乏しい現状である。申請者、伊達氏の属する東北大学非水溶液化学研究所はこの種の研究の出来る我国では珍しい機関である。世界的にはこの種の流体物性の理論的取扱いならびに推算法は無極性物質についてはある程度進歩しているが、極性をもつ物質ならびにそれを含む混合系に関しては、精密な測定例は極めて乏しく未開の部分の大きい分野である。

申請者の測定したのは極性物質の中でも代表的なアンモニアである。これについては2, 3の測定値が発表されているが測定範囲、その精度などに検討を要する点があり、特にその臨界点付近あるいは混合系については測定値はないといってよい。

主論文、第1部では純アンモニアについて、気相については定容積法、液相については変容積法によっている。これは体積一定あるいはその比が一定の系であるので、圧力測定の精度を向上させることによって測定値の誤差を0.2%まで縮小することができたのである。圧力の測定法はベローを使ってバランスさせる独自の方法であって、これにより0.01 atm の精度で測定している。圧縮係数 Z で表わした結果によると気体部では文献値と0.2%程度の偏差で一致するが、液体部では0.3~1%程度低い測定値を得ている。またこの結果にもとづいてベリアル型状態式を作成し、その第2ベリアル係数を求めている。これと2分子間ポテンシャルを仮定して計算した理論値と比較検討して、妥当なポテンシャルを決定している。

主論文、第2部では、全然測定が行われていない純アンモニアの臨界点付近の測定を行って臨界定数の決定を行ったのである。

臨界点近傍の温度で0.2~0.9° 巾で異なる等温線について $P-V$ 関係を測定して $(\partial P/\partial V)_{T, \min.}$ を求め、これを圧力ならびに温度に対してプロットして外挿して $(\partial P/\partial V)_{T, \min.} = 0$ なる点をもって臨界圧力 P_c ならびに臨界温度 T_c を精密に決定している。この値は文献での推薦値とよい一致をしている。臨界密度については第1部の測定結果をもとにして直径線の法則に従って決定している。

主論文、第3部ではアンモニアを含む混合気体 NH_3-Ar , NH_3-N_2 につき50°C, 50 atm まで定容積法によって測定し、その $P-V-T$ 関係を決定している。結果は3種の組成につき圧縮係数 Z で表わしてまとめられている。そしてこれを基にして全範囲に適用出来る実験状態式を決定したのである。このようにして得られる第2ベリアル係数は2分子間ポテンシャルの性状につき知識を与えるもので、仮定したポテンシャルの妥当なことを立証したことになる。

このように精密な実験値を基にして2分子間ポテンシャルのモデルと比較することによって相互作用を吟味することは有効な方法と考えられる。

参考論文もそれぞれ $P-V-T$ 関係に関するもので申請者の多年の着実な研究経歴を示すと共に、主論文と併せて、申請者の研究がこの分野の学術の進歩に寄与するところの多大であることを示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。