共融混合物の相転移

１　序

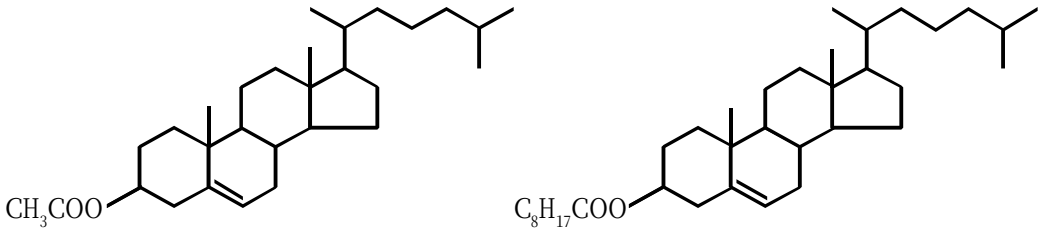
1.1　実験の概略と目標

金属および分子性の液晶物質という非常に異なる物質において，凝固点降下や共融といった共通の現象が起きる．本実験では，Pb-Sn 系の固体-液体転移および，２成分液晶系の固体-液晶，液晶-等方性液体相転移について，温度対組成の相図の作成および共融組成の決定を行う．転移点は冷却曲線の測定によって決定する．その際，熱電対による温度測定の原理について学習する．また，混合物試料の調整や温度測定における誤差と相図の確からしさの関係について考察する．最後に課題を解くことを通じて，凝固点降下と共融について熱力学的な理解を深める．

1.2　固体-液体相転移

例えば，常圧において純粋な水や銅は，それぞれ 273.15 および 1356.6 K で固体 (solid) ―液体 (liquid) の相転移 (phase transition) を起こす．この相転移の温度を融点 (melting point) または凝固点 (freezing point) という．高温側から凝固点に向かってこれらのような純物質の液体を冷却すると，よく知られているように，凝固点で固体の析出が始まり温度の低下が止まる．温度が止まっている間液体と固体が共存しているが，液体が全て固体に転移した後に再び温度が低下し始める．液体から固体に相転移するときに，融解のエンタルピー (enthalpy) を放出するので，液体が残っている間は温度の低下が止まると説明される．分子性物質であっても，金属であっても，ダイヤモンドのような共有結合性の物質であっても，上記のような固体-液体相転移の挙動には共通したものがある．

しかし，我々の身の回りに存在する物質は純物質ではなく，複数の単体や化合物から成る混合物であることが多い．混合物の融解や凝固は純物質と比べてどのように異なるのだろうか．本実験では混合物の中で最も単純な二元混合物の融解と凝固の観察を行う．試料は，金属の「Pb-Sn 系」および液晶物質の「酢酸コレステリル (CA)-ノナン酸コレステリル (CN) 系」（図１）である．



酢酸コレステリル(CA)　　ノナン酸コレステリル(CN)

図１　コレステリック液晶を構成する分子．

担当　吉野治一

２成分系といえども融解／凝固の挙動は各成分のモル比に応じて複雑に変化する．例として図２に Cd-Bi 系の温度対組成の相図 (phase diagram) を示す．横軸は系全体の Bi のモル分率 (molar fraction)，X_{Bi} である．この相図は高温の液体を冷却したときに何が起きるかを読みとるようにすると理解しやすい．Cd と Bi の混合液体を 600 K から 400 K まで自然に冷却させた場合を考えよう．

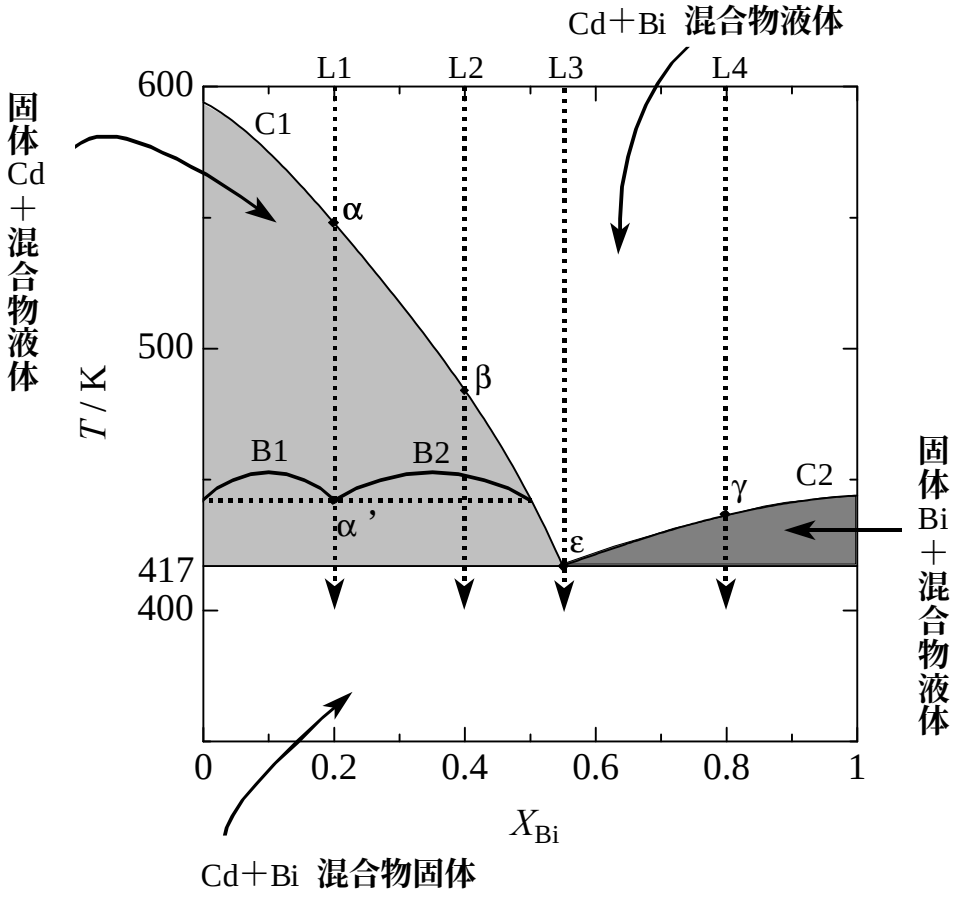


図２　Cd-Bi 系の温度-組成相図.

液体状態では Cd と Bi は均一に混ざり合っている．例えば X_{Bi} = 0.2 の液体を点線 L1 に沿って冷却していくと L1 と曲線 C1 が交わる点 α でほぼ純粋な Cd の結晶／固体の析出が始まる．このとき温度の下がり方は緩やかになるが止まりはしない．冷却を続けていくと残った液体中の Cd の濃度は減少する．ここで点 α' は，析出した固体 Cd と X_{Bi}〜0.5 の混合物液体の量が B2:B1 の比（てこの原理）で共存している状態である．やがて 417 K になると，冷却が一旦止まる．残った液体が全て固体になった後に再び系の温度は下がり始める. 次に X_{Bi} を増やした X_{Bi} = 0.4 の系で同様のことを行うと，L2 と C1 の交点 β が先ほどの例よりも低い温度になることがわかる．つまり，この温度以下で Cd が析出し始めるが，それは X_{Bi} = 0.2 の場合よりも低い温度で起きるということである．これは，水に NaCl などを溶解した場合に観察される凝固点降下と同一の現象である．しかし，冷却が一旦停止する温度は先ほどと同じ 417 K

担当　吉野治一

である．今度は X_{Bi} = 0.8 の場合である．この場合系は Cd よりも Bi を多く含むため，L4 と C2 の交点 γ で Bi 固体の析出が始まる．C2 以下の領域では温度の低下とともに液体中の Bi の濃度が減少する．417 K での挙動は先ほどまでと同様である．ちなみに X_{Bi} = 0 および 1 の場合，系はそれぞれ純粋な Cd と Bi なので 594 および 444 K で固体-液体相転移を起こす．これらの挙動を温度対時間のグラフ，冷却曲線として図３に示す．

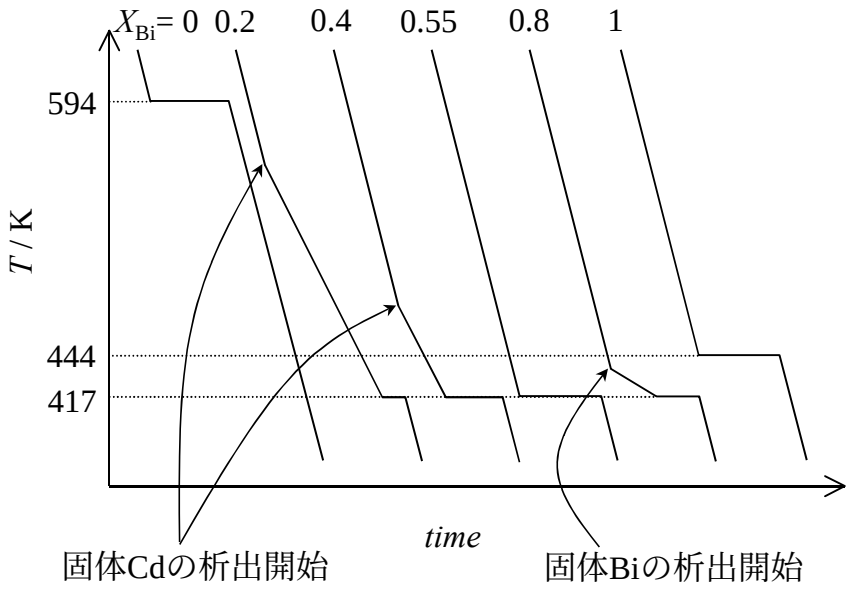


図３　Cd-Bi 系混合物の冷却曲線の模式図.

また以上の例から，図２の相図を利用すると組成がわかった系では，どの温度で混合物液体から純物質固体が析出し始め，純物質のように冷却が一旦止まる温度が何度であるかなどを読みとれることがわかる．しかし，この相図には特別な組成が１つある．それは C1 と C2 が交わる組成である．この場合，混合物液体を冷却すると固体の析出と同時に温度の低下が止まり，液体がなくなるまでそれが続く．従って冷却曲線の形は純物質の場合と同様ある．この組成では固体が析出する温度は他のいかなる組成よりも低い．また，固相と液相における Cd と Bi の比は常に一定である．言い換えると，均一な混合液体が固化して，均一な混合物になるということである．これは固相から温度を上昇させたときも同様で，固相を構成している Cd と Bi は同時に融解して液体となる．そのためこのような混合物を共融混合物 (eutectic mixture)，この特別な組成と融点を共融点 (eutectic point) と呼ぶ.

共融混合物は凝固点降下によって成分物質の融点よりも低い温度で融解する．このことは工業的に広く利用されている．本実験で取り扱う Pb と Sn の共融混合物はハンダ (solder) としてよく知られている．液晶の系も工業的な利用価値を持っているが，

この点について理解するためには液晶について基礎的な知識が必要がある．

1.3　液晶

液晶 (liquid crystal) とは固体／結晶と液体の中間の秩序状態にある相の一種である．水や金属などの物質が温度の上昇に伴って，固体→液体→気体，のように相転移を起こすことは常識である．しかし，骨格にベンゼン環などの芳香環を含み，直線性や剛直性を持つ細長い分子や平板状の分子は，固相と液相の間に液晶相をとりやすいということがわかっている．このように温度を変化させることによって実現される液晶を「サーモトロピック液晶」と呼ぶ．

固体と液体の最大の違いは，固体には構成原子／分子の長距離の空間的秩序が存在するのに対して，液相にはそれがないことである．例えば，水は 1 気圧では 273.15 K で固体-液体相転移を起こす．水分子は結晶中で一定間隔の格子点上に存在している．（位置／並進の自由度がない．）さらに各格子点上で水分子の向きも決まっている．（配向／回転の自由度がない．）有限温度では熱運動によるわずかなずれは存在するものの，平均として分子の位置と配向が決まっているのが固体である．液体ではもはやこのような制約はなく，数分子程度の大きさの短距離秩序を除くと構成分子の位置も配向も無秩序に運動している．

ごく大ざっぱな言い方をすると，配向は秩序状態にありながら位置の秩序が融解した状態が液晶のイメージである．固体の秩序と液体の無秩序の両方を併せ持った状態ということで，液晶という名称は適切なものである．もっとも，位置と配向の秩序の失われ方には種類があり，その組み合わせによって液晶相もいろいろな種類に分類されている．代表的な液晶の分類を図４に示す．これらのサーモトロピック液晶は，いずれもある温度以上で通常の意味での液体に相転移する．このとき分子の配向も無秩序化するのでこの液体相を特に等方性液体と呼ぶ場合がある．

これらの液晶状態を示す物質の構成分子の特徴は棒状の形をしているという点である．（他に，平板状の分子からなるディスコチック液晶や高分子液晶というものもある．）棒状の分子は周りの分子を押しのけて，分子の長軸に垂直な方向に回転するのに比較的大きなエネルギーを必要とする．そのため位置の秩序が失われる温度と配向秩序が失われる温度にずれが生じるのである．

液晶状態にある物質は位置の秩序の一部もしくは全部が失われているために液体のように流動性を持つ．流動性は秩序度の低い液晶ほど高い．しかし，配向の秩序が保たれているために，固体のようにある種の光学的な効果が観測される．本実験で取り扱うコレステリック液晶は，キラルな分子の配向が図４のようにらせんのピッチを持って分子層ごとに少しずつずれていくという対称性を持っている．このらせんのピッチに一致した特定の波長の光が Bragg 散乱を受けるため，ピッチが可視光の波長程度であると液晶に色がついて見える．（分子のキラリティ (chirality) による直接的な光学効果ではない．）興味深いことはこのらせんのピッチが温度に依存するため，温度を変化させると液晶の色も変化するということである．この現象を利用して，液晶

をフィルムやカプセルに閉じこめた薄型の温度計や感温塗料が作られている．

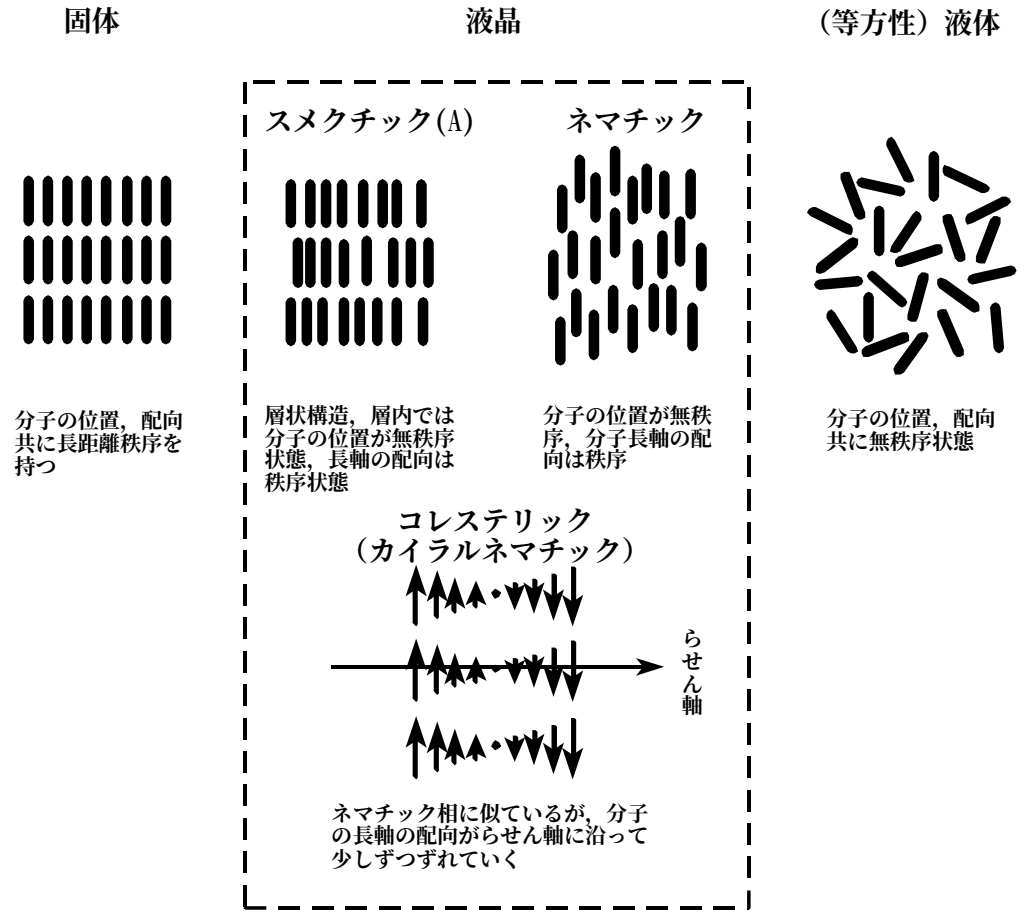


図４　代表的な棒状低分子のサーモトロピック液晶の分類および，固体，液体との秩序状態の比較．

すでに述べたように液晶相が存在できる温度範囲は限られており，一般の液晶物質ではそれが室温よりも高温であることが多い．そこで工業的に有効なのが共融である．Cd-Bi 系では固体-液体相転移の転移点の低下が起きることはすでに説明したが，同様の現象が液晶の多成分系でも起きる．ただしこの場合は，固体-液晶転移である．したがって，より高温では液晶-等方性液体相転移が起きるが，固体-液晶転移点が混合によって大きく影響を受けるのに対して，液晶-等方性液体転移点はそれほど大きく変化しないので，系が液晶として存在できる温度範囲を広げられることがわかっている．

1.4　凝固点降下と共融

図２の曲線 C1 と C2 は混合物液体を冷却したときに，成分固体の凝固が始まる温度であり，凝固点降下によって曲線の形が説明できることを述べた．例えば，曲線 C1 の場合は Cd を溶媒 (solvent)，Bi を溶質 (solute) と見なすと，NaCl を溶解した水

の凝固点降下になぞらえることができる．この節では曲線 C1，C2 の形が純物質 Cd および Bi の熱力学的性質から予測できることを示す．

今 A という物質の純粋固体と A を含む溶液が平衡にある系を考える．平衡であることから，

$$m^{s0}_{A} = m^{l}_{A} \ , \qquad ①$$

が成り立つことがわかる．ここで，m^{s0}_{A} と m^{l}_{A} はそれぞれ純粋固体 A と溶液中の A の化学ポテンシャル (chemical potential) である．理想溶液 (ideal slution) を仮定すると，

$$m^{l}_{A} = m^{l0}_{A} + RT \ln X_{A} \ , \qquad ②$$

が成り立つ．ただし，m^{l0}_{A} は純粋液体 A の化学ポテンシャル，R は気体定数 (gas constant)，X_A は溶液中の A のモル分率 (mole fraction) である．①と②より，

$$m^{s0}_{A} = m^{l0}_{A} + RT \ln X_{A} \ , \qquad ③$$

を得る．

m^{s0}_{A} と m^{l0}_{A} は純粋な A の固体と液体のモル自由エネルギーなので, ギブズ自由エネルギー (Gibbs free energy) ，G を用いて，

$$\frac{G^{s0}_{A} - G^{l0}_{A}}{RT} = \ln X_{A} \ , \qquad ④$$

と書き換えることができる．熱力学の恒等式，$\partial (G/T)/\partial T = -H/T^2$（$H$ はエンタルピー）を用いると，④を T で微分することにより次式を得る．

$$\frac{H^{l0}_{A} - H^{s0}_{A}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{fA}}{RT^2} = \frac{d \ln X_{A}}{dT} \ , \qquad ⑤$$

H^{l0}_{A} と H^{s0}_{A} は純粋な A の液体と固体のエンタルピー，ΔH_{fA} は A の融解エンタルピーである．⑤式を純物質 A（X_A=1）の凝固点 T_{fA} から，純物質 A の固体とモル分率 X_A の溶液が平衡になっている温度 T まで積分すれば，

$$\int_{T_{fA}}^{T} \frac{\Delta H_{fA}}{RT^2} dT = \int_{\ln 1}^{\ln X_A} d \ln X_{A} \ , \qquad ⑥$$

を得る．ΔH_{fA} が T_{fA} と T の間で温度に依存しないことを仮定すると⑥式は，

$$-\frac{\Delta H_{fA}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fA}}\right) = \ln X_{A} \ , \qquad ⑦$$

となる．これをル シャトリエ (Le Chatlier)－シュレーダー (Schröder) の式と呼ぶ．式を見れば純物質の熱力学的変数 ΔH_{fA} と T_{fA} から混合物液体と純水固体 A が平衡にある温度 T の X_A 依存性を計算できることがわかる．

今回の実験のような A と B の２種類の物質からなる系の場合，B についても⑦式と同様に，

$$-\frac{\Delta H_{fB}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fB}}\right) = \ln X_{B} \ , \qquad ⑧$$

担当　吉野治一

なる式が得られる．また，$X_A = 1 - X_B$ なので，これを⑦式に代入すると，

$$-\frac{\Delta H_{fA}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{fA}}\right)=\ln(1-X_B), \qquad ⑨$$

となる．混合物中の B 成分が少ない場合は⑨式を，多い場合は⑧式を適用することで図２の C1 と C2 に相当する曲線を描くことができる．また，両方の式から計算された T が一致する X_B が共融組成であることもわかる．

２　実験

2.1　相図の作成と共融組成の決定の流れ

①　混合比の異なる Pb と Sn の試料を調整する．

②　各試料について冷却曲線を測定する．

③　熱電対の熱起電力を温度に換算して，冷却曲線の折れ曲がりの温度（相図の境界を横切る温度）を決定する．

④　③で決定した温度を Sn のモル分率に対してプロットし，各点を滑らかにつないで相図を完成させる．

⑤　同様のことを CA-CN 系についても行う．この系では液晶－固体相転移に加えて，より高温で等方性液体－液晶相転移も起きるので，予想される冷却曲線の形をよく考えておく．

2.2　測定に必要な道具

①　装置と小物

薬さじ，はさみ，電子天秤，試験管ばさみ

ホットプレート　+　銅の熱浴

熱電対，デュワー（冷接点用）

データ収集／スイッチユニット　＋　マルチプレクサ（熱起電力測定）

パーソナル・コンピュータ（測定器の制御と時間と熱起電力の記録）

プリンタ（測定結果の出力），簡易バーナー（試料加熱の補助）

②　消耗品

薬包紙，試験管（外径 12 mm，長さ 12 cm）20 本／班

③　各自用意するもの

必需品：電卓，グラフ用紙

あれば便利：ホチキス，ポケコン，パソコン，フロッピーディスク（DOS の 720 kB もしくは 1.44 MB フォーマット）

2.3　試料の調整

①　Pb，Sn の原子量を調べる．

②　以下の組成の試料を 5 g ずつ調製するのに必要な Pb と Sn を取り分ける．

担当　吉野治一

X_{Sn} = 0,　0.2,　0.4,　0.6,　0.8,　1

0 と 1 以外の組成については，厳密に上記の組成にすることは難しいので，大まかに取り分けた各成分の重量を電子天秤で測定して，逆に X_{Sn} の正確な値を計算する．

③　取り分けた各成分を試験管に移す．スズの粒状試料が大きい場合ははさみで小さく切る．

④　上記 6 種の試料について冷却曲線を測定した後に，共融点をより正確に決定するためにはどのような組成の試料について測定すればよいかを検討し，上記とは異なる組成比の試料を 4 種類調製する．

⑤　CA と CN の分子量を調べるかもしくは計算し，上記と同様に調整する．ただし，液晶物質は高価なので 1 g ずつ調製する．

2.4　冷却（加熱）曲線の測定

①　熱電対の＋端子（クロメル側）および－端子（アルメル側）をそれぞれ電圧計の入力端子につなぐ．

②　熱電対の冷接点を氷のつまったデュワー瓶に差し込み，冷接点が 0℃になって熱電対の出力が室温になるまで待つ．

③　2.3 で調整した試料が入っている試験管をホットプレート上の銅の熱浴に開いている穴に差し込む．ホットプレートは予めスイッチを入れて適当な温度にしておく．

④　試料が融解するまで加熱する．加熱しすぎると金属は酸化，液晶は分解するので注意する．

⑤　融解した試料の中に熱電対の接点を差し込んだ細いガラス管を挿入し，組成を一定にするためによくかき混ぜる．

⑥　加熱をやめて電圧計で熱電対の熱起電力の時間変化を測定する．冷却中も試料全体の温度と液体や液晶の部分の組成を一定に保つために攪拌を続ける．その際，熱電対の先端が試料から出ないように注意する．冷却速度が小さい場合は試験管を氷につけるなどの工夫をする．

⑦　試料全体が固化して温度が下がり始めたらその試料についての測定をやめる．

⑧　冷却曲線の熱異状が明瞭ではない場合は加熱曲線も参考にする．

⑨　熱電対のガラス管を試料から引き抜く．抜けない場合は試料を加熱して再び融かす．

2.5　熱起電力，熱電対による温度測定

２種類の伝導体 A，B を図５のようにつなぎ，接点 1 と 2 の間に温度差 ΔT をつけると，一定温度に保った解放端 3-4 間に電位差 ΔV が発生する．これを熱起電力 (thermoelectric power) と呼ぶ．

ΔV は２種類の伝導体の種類が決まれば，伝導体の温度が接点間でどのように変化していても，接点の温度が一定ならば変化しない．これは例えば，一方の接点が 270 K に保たれており，もう一方の接点が 300 K に保たれている場合に，両接点の中点で試

料 A の温度が 80 K になっていようが 500 K になっていようが, ΔV に変化はないということである．また，銅やアルカリ金属などの等方的な伝導体を試料にした場合，ΔV は試料の形状に依存しない．これは同じ電気物性である電気抵抗 (resistivity) やホール係数 (Hall coefficient) と異なる点である．熱起電力のこの性質は，ΔV を測定することによってΔT を測定することが可能であることを示している．さらに，接点 1 を氷につけるなどしてその温度一定に保てば温度を測定できることがわかる．このような使い方をしたとき，図５のような伝導体の対を熱電対 (thermocouple) と呼ぶ.

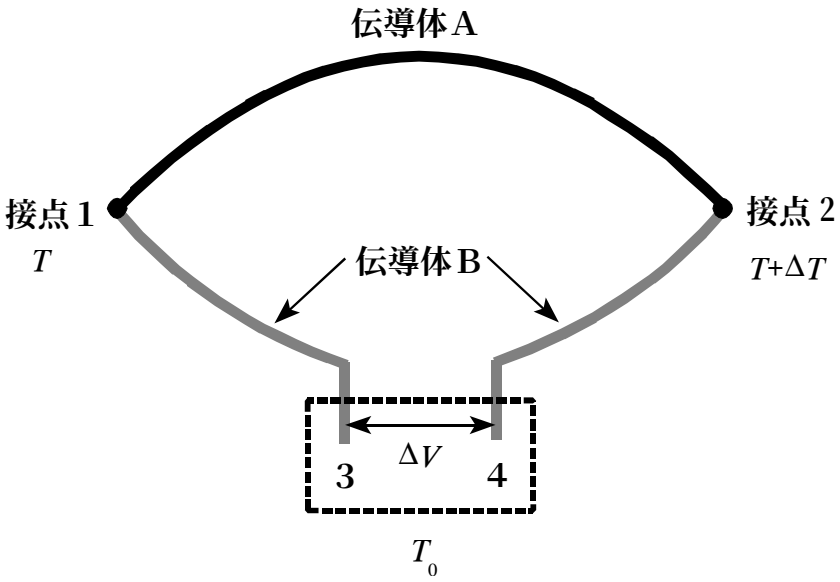


図５　熱起電力.

本実験ではクロメル (chromel) -アルメル (alumel) という比較的よく用いられる熱電対を用いる．いずれも合金である．接点の１つは通常氷を用いて 273.15 K に保った状態で使用する．ただし，熱電対を直接水や氷に接触させるわけにはいかないので，図６のように，細いガラス管に差し込んでその中をオイルで満たして用いる．オイルで満たすことは，熱電対と外界の熱的接触をよくするという意味がある．このようにして 273.15 K に保った接点を冷接点と呼ぶ.

本実験では融解した混合物の温度を測定するので，もう一方の接点も同様にガラス管に差し込み，これを混合物液体に挿入する．熱起電力測定用の端子は電圧計の入力端子に接続する．冷却曲線を測定したら特徴的な折れ曲がりの温度を決定しなければならない．ペンレコーダの記録から熱起電力を読み取り，テーブルを用いて温度を決定する．計算方法については次節の例にあるように直線近似を用いるのが簡単である．可能ならばテーブルの数値に対してフィットする関数，$V(T)$ または $T(V)$ を計算してこれを用いてもよいが，その場合はフィッティングの過程と得られた式をレポートに明記すること.

担当　吉野治一

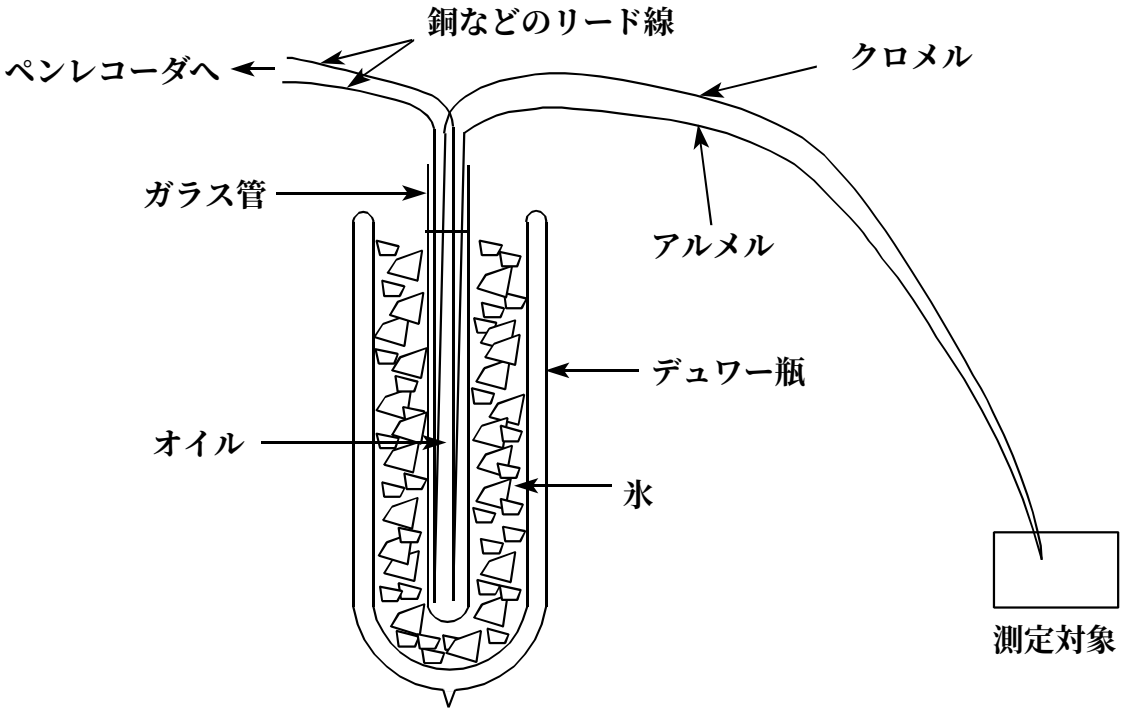


図６　熱電対の使用例.

表１　クロメル-アルメル熱電対の熱起電力テーブル.

T /°C	V /mV	T /°C	V /mV	T /°C	V /mV	T /°C	V /mV	T /°C	V /mV
-100	-3.553	0	0	100	4.095	200	8.137	300	12.21
-90	-3.242	10	0.397	110	4.508	210	8.537	310	12.62
-80	-2.920	20	0.798	120	4.919	220	8.938	320	13.04
-70	-2.586	30	1.203	130	5.327	230	9.341	330	13.46
-60	-2.243	40	1.611	140	5.733	240	9.745	340	13.87
-50	-1.889	50	2.022	150	6.137	250	10.15	350	14.29
-40	-1.527	60	2.436	160	6.539	260	10.56	360	14.71
-30	-1.156	70	2.850	170	6.939	270	10.97	370	15.13
-20	-0.777	80	3.266	180	7.338	280	11.38	380	15.55
-10	-0.392	90	3.681	190	7.737	290	11.79	390	15.97
0	0	100	4.095	200	8.137	300	12.21	400	16.40

2.6　測定の確からしさ

測定結果をある桁数の数値で報告したと同時に，測定者は測定値がどの程度信頼できるかという情報を提示したことになる．もう一歩踏み込んで言えば，数値の桁数が研究者の科学的な主張の信頼性を左右するということである．一般に認知されているよりも良い精度で測定できたことがその人の主張の要（かなめ）であり測定精度が良い理由が妥当であるなら，その主張は受け入れられる可能性がある．しかし，類似の実験を行っている専門家が首をひねるほど良い精度で数値を報告しているのにその理由を説明できなければ，例え科学的な主張が正しかったとしてもその主張には根拠がないわ

けであるし，実際に他の研究者の批判を受ける可能性さえある．従って，我々は数値の信頼性に常に注意を払う必要がある．「信頼性」とは多くの意味を含む言葉だが，この節では測定の正確さを表現するためのいくつかの言葉について，温度測定を例にとって説明する．

2.6.1　誤差

ここでは，測定しようとしているある物理量がとる「真の値」が存在すると仮定し，真の値と測定値とのずれを「誤差 (error)」と定義する．以下に本実験におけるクロメル-アルメル熱電対を使用した温度の決定を例に，誤差の原因に注目した分類用語を説明する．

①　系統誤差

一般に「系統誤差 (systematic error)」の決まった定義は存在しない．理由はある測定においては系統誤差の原因だったものが，別の測定ではそうでないということがあるからである．しかし，おおざっぱな定義としては「原因が特定できる誤差」ということができる．この場合，測定値の真の値からのずれの分布には偏りがある．

例１　熱電対の冷接点の氷が融けて冷接点の温度が 273.15 K から上昇しているのに気づかずに測定したために，測定温度が一定の値でずれてしまった．
例２　熱起電力を測定するためのペンレコーダや電圧計のゼロ点が狂っていたために，測定温度が一定の値だけずれてしまった．
例３　熱電対の測定用の接点と試料の間の熱的接触が良くなかったために，測定温度がずれてしまった．
例４　使用限度を超えた高温で使用して部分的に変質した熱電対を知らずに使ったために，テーブルと異なる熱起電力が観測され測定温度がずれた．
例５　ペンレコーダの入力端子間の片方が実験に使っているヒータに近かったために，＋端子と－端子の間に温度差が生じ熱電対の熱起電力以外の熱起電力が含まれた値を測定してしまった．

測定を継続している数時間のオーダーの間のことを考えると，例１と２は一定の誤差を与えるだろう．例３の場合，一般に室温付近では物質の熱伝導度は高温になるほど低くなるので，高温になるほど誤差は大きくなると考えられる．例４の場合は変質した部分の熱電能の温度依存性，その部分と正常な部分の界面の温度の時間変化などが複雑に関係してくると考えられる．例５の場合はヒータの出力に応じて誤差が増大するはずである．これらの誤差の共通の特徴は，いずれも測定者の努力によって小さくすることができる点である．

②　偶然誤差

系統誤差を取り除いて測定精度を上げたときに，どうしても原因が特定できないラ

ンダムな誤差が残る．これを「偶然誤差 (accidental/random error)」という．偶然誤差のみを含む測定値は真の値を中心にして対称的に分布する．本実験で考えられる原因としては,

例１　熱電対の接点が触れている空気やオイルの制御不可能な温度ゆらぎ
例２　ペンレコーダや電圧計の電源に含まれるノイズ，空中を飛び交う電波
例３　ペンレコーダの記録を読みとる測定者の視力の限界

などがある．記録する桁数を小さくすることによって一見バラつきのない測定値が得られるが，それは測定精度を上げようとする努力を放棄することに相当するので良くない．

2.6.2　正確さと精密さ

「正確さ／確度 (accuracy)」と「精密さ／精度 (precision)」は一般には区別して用いられない言葉だが，測定に際しては全く異なった意味を持つ．「正確さ」は，測定値が真の値にどれだけ近いかを表す．従って，系統誤差と偶然誤差の両方に関係している．一方，「精密さ」は，同じ測定を多数回繰り返したときに，一群の測定値がどれだけ互いに一致しているかを表す言葉である．一連の測定を行う間に系統誤差が一定に保たれていれば，精密さは偶然誤差にのみ関係している．精密さの目安としては標準偏差 (standard deviation) などがよく用いられる．

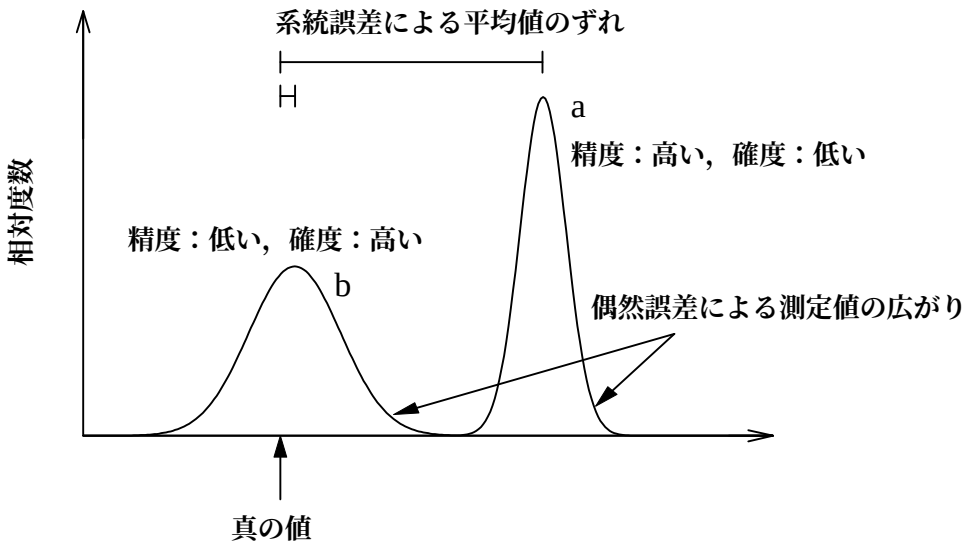


図７　誤差，精度，確度の概念図.

担当　吉野治一

測定に再現性があっても，系統誤差が含まれれば真の値からはずれているので，精密な測定でも正確な測定とは限らない． 図７はこれまでに出てきた言葉の意味を簡単にまとめたものである．横軸は測定したある物理量で，縦軸は同じ値が何回測定されたかを確率的に表す「相対頻度」である．図７の例では a と b の２種類の方法による測定を無限回繰り返した場合の相対頻度をプロットしてある．誤差の分布として正規分布 (normal distribution)／ガウス分布 (Gaussian distribution) を仮定している．現実の測定は有限回（本実験では温度を変化させながら熱起電力を測定しているので 1 回）の測定しかできないが，それらは無限回測定の結果を母集団としたときのサンプルだと考えればよい．a の測定結果は b の測定結果に比べて測定値の広がりが少ない，より精密な測定であるが，真の値からのずれは b よりも大きいので正確さは劣る．測定の平均値の真の値からのずれは系統誤差に由来し，平均値の周りの測定値の分布は偶然誤差に由来すると考えられる．当然ながら測定の理想としては精度，確度共に高いことが望ましい．

2.6.3 有効桁数

「有効数字 (significant digit/figure)」とは，幾分不確かな最終桁の数字１つを含めて数値を形成する意味のある数字のことで，有効桁数は有効数字の桁数のことである．以下に温度測定における有効桁数の決定の例を述べる．混合物試料の組成の決定に際しても以下と同様の考察をする必要がある．

本実験では温度を熱電対を用いて測定する．我々は温度という物理量を直接測定することはできないので，代わりに温度の関数として一義的に決まる物理量（気体の体積，電気伝導体の電気抵抗，誘電率，黒体輻射のスペクトル等々）を測定し，その物理量から温度を決定する．今回は熱起電力（単位は V）が測定する量である．温度を決定するための方法は以下のようになる．

① ペンレコーダの記録紙の原点と冷却曲線の特徴的な異状の場所との距離 l を読みとる．

② 記録紙の幅 l_0 とペンレコーダの測定レンジ V_0 および l から熱起電力の測定値 V_{obs} を計算する．

$$V_{obs} = V_0 \times l / l_0$$

③ 熱起電力のテーブルの値から，V_{obs} 以上と以下の２つの隣り合う熱起電力の温度と熱起電力がそれぞれ，(T_L, V_L)，(T_S, V_S)であるとする．すなわち，

$$V_L > V_{obs} > V_S, \quad T_L > T_S$$

④ 直線近似（T_S と T_L の間で熱起電力は温度に対して直線的に変化すると仮定する近似）を用いれば，V_{obs} から温度の実測値 T_{obs} は次式によって計算できる．

$$T_{obs} = T_S + (T_L - T_S) \times (V_{obs} - V_S) / (V_L - V_S)$$

①から④の計算過程には，l，l_0，V_0，T_L，T_S，V_L，V_S の７つの独立な数値が現れる．

担当　吉野治一

このうち測定者が読みとるのは l のみで，l_0，V_0 はペンレコーダの仕様として，T_L から V_S までは熱起電力のテーブルからそれぞれ与えられるため，正確さが保証される桁数は一応既知である．例えば熱起電力のテーブル（表１）では，温度が正確に 100℃ (373.15 K) のときにクロメル-アルメル熱電対の熱起電力が 4.095 mV と４桁の有効桁数で与えられている．では l はどれくらいの精度で測定できるだろうか？仮にペンの太さやグラフの折れ曲がりが幅を持つこと等を無視すると，一般にペンレコーダの用紙の幅は数 100 mm であるから普通の定規を使えば 0.1 mm の桁まで読むことができる．このとき有効桁数は３～４桁となろう．従って V_{obs} の有効桁数も同程度となる．ペンレコーダや通常のデジタル・マルチメータの代わりにデジタル・ナノボルトメータ（10 nV = 10^{-8} V の桁まで測定可能な電圧計）を使ってそれなりの実験環境を整えてから熱電対の熱起電力を直接測定すれば，4.24613 mV（有効桁数６桁）などという測定値が得られるだろう．

では，我々は最終的には何桁の有効桁数で温度を決定することができるだろうか？この場合は計算に用いる数値の中で，誤差を含む可能性のあるものに注目する．今の場合は，測定値 l とテーブルの熱起電力 V_L と V_S である．最終的に得る温度の桁は，これらの３つの数値のうち最も有効桁数の少ないものに合わせるのが合理的である．それ以上の桁数を持つ数値があったとしても，桁数の少ない数値が計算結果に与える誤差の影響が大きいので，必要な有効桁数以上の精度の数値を使うことに意味はない．最後に有効桁数の数え方の例と注意点を挙げる．

1231	４桁	
123.1	４桁	
0.0123	３桁	0.0 は位取りを示すだけで，測定値の精度には関係ない．つまり 1.23×10^{-2} と書くことと等価である．
1230	４桁	最後の 0 は１の位が 1 や 9 ではなく 0 であることを示しているので意味がある．しかし，誤解を招きやすいので 1.230×10^{3} などと明示的に書く方がよい．

３　課題

①　冷却（加熱）曲線をプロットせよ．熱異常の位置を明示すること．

②　Pb-Sn 系および CA-CN 系の温度-組成相図を作成し，共融点（組成と温度）を決定せよ．温度については K を単位として用い，組成はモル分率 X_{Sn} および X_{CN} で表すこと．

③　共融点の組成と温度の有効桁数をなぜ上記の課題の解答のように決定したのか根拠を示せ．

④　Gibbs の相律 (phase rule) とは，何種類かの相と成分物質が共存する場合の示強性変数（温度，圧力，場合によっては磁場など）の自由度を与え，

$$f = c - p + s$$

と表される．ここで，f は自由度，c は成分の数，p が相の数，s は考えている示強性

担当　吉野治一

変数の数，言い換えると描こうとしている相図の軸の数（組成軸は上式を導く際に組成に関係した制限を考慮しているので除く）である．Pb-Sn 系の共融点で示強性変数の自由度，f が 0 になることを示せ．

⑤　i) Pb と Sn の常圧における融点と融解エンタルピーの文献値を調べよ．（当然のことだが出典を明記すること．）ii) 1.4 節⑧，⑨式から計算した純物質固体と混合物液体の共存温度の X_{Sn} 依存性を①で描いた相図に書き込んでみよ．iii) 実験結果と比較せよ．iv) 逆に CA-CN 系については，実験によって決定した各成分物質の純物質の相転移点および共融点(温度と組成)から CA と CN の固体-液晶相転移のエンタルピー，ΔH_{CA} と ΔH_{CN} を決定せよ．

⑥　コレステリック液晶の色と構造（らせん構造のピッチ）の関係について文献を調べ，観測された温度と色の関係から結論できることを簡潔に述べよ．

⑦　ごく簡単な言い方をすると，分子の位置が無秩序化しているが配向は秩序状態にあるのが液晶である．これとは逆に配向が無秩序化しているにもかかわらず位置の秩序が保たれている別種の固相と液相の中間状態をとる物質が存在する．i) この状態を何と呼ぶか？ ii) その状態をとる分子性物質の例を３つ調べよ． iii) これらの物質の分子構造の類似点を述べ，この状態をとる理由と関連づけて考察せよ．

担当　吉野治一