



Title	融点近くにおける液体の粘性係数
Author(s)	大野, 武敏; ONO, Taketoshi
Citation	低温科学. 物理篇, 18, 1-8
Issue Date	1959-11-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/17952">https://hdl.handle.net/2115/17952</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	18_p1-8.pdf



## 融点近くにおける液体の粘性係数\*

大野 武 敏

(低温科学研究所 純正物理学部門)

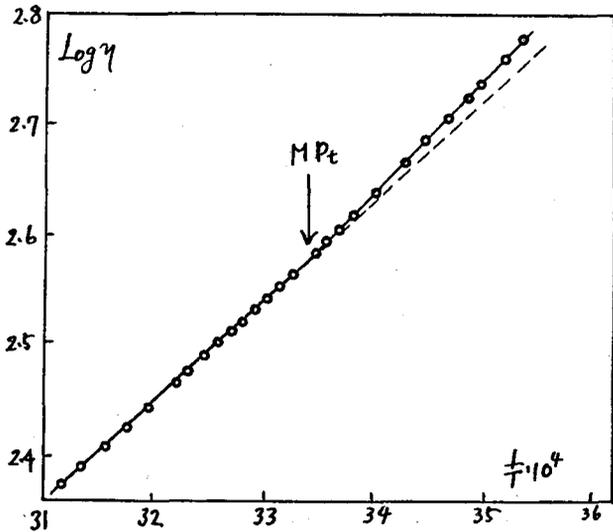
(昭和34年7月受理)

### 無極性液体の粘性係数

融点において、その粘性係数の温度変化 ( $\log \eta$  と  $\frac{1}{T}$  との関係) が、不連続に変化する液体があることは既にいくつか知られている<sup>1),2)</sup>。たとえば、phenyl ether ( $C_6H_5OC_6H_5$ , m.p. 26.9°C), *m*-chlor-nitrobenzene (*m*- $C_6H_4NO_2Cl$ , m.p. 44.2°C),  $BF_3CH_2COOH$  (m.p. 37.5°C) などがある。理解を助けるために、phenyl ether の場合を第1図に示す。

これは C. Dodd and Hu Pak Mi が発表した結果<sup>1)</sup> を転載したものである。図から分るように、融点で交わる2本の半直線に分れる。この事実から融点の上下で、粘性係数の温度変化がそれぞれ  $\eta = \eta_0 e^{\frac{E}{RT}}$ ,  $\eta' = \eta'_0 e^{\frac{E'}{RT}}$  で表されることが分る。ところで、今までこのような不連続を示すことが分つた物質(小数例ではあるが)は、いずれも polar liquids であつた。そこで筆者は non polar liquids で類似の現象があるかどうかを確かめるために、測定に都合のよい融点をもつ、下記の8種の液体を撰んで、粘性係数の測定を行つた。すなわち、

- Carbontetrachloride ( $CCl_4$ , m.p. -23°C),
- Benzene ( $C_6H_6$ , m.p. 5.5°C),
- p*-Xylene ( $(CH_3)_2C_6H_4$ , m.p. 13.2°C),
- Dibenzyl ( $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ , m.p. 52°C),
- p*-Dichlorobenzene ( $C_6H_4Cl_2$ , m.p. 53°C),



第1図 Viscosity of phenyl ether (C. Dodd による)

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第527号

Azobenzene ( $C_{12}H_{10}N_2$ , m.p. 68.5°C),

Diphenyl ( $C_6H_5C_6H_5$ , m.p. 71°C),

Naphthalene ( $C_{10}H_8$ , m.p. 80.2°C),。

粘度計は通常の Ostwald 粘度計を用いた。この場合、粘性係数は  $\eta = \eta_0 \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{t_f}{t_{f_0}}$  ( $t_f$  は time of flow,  $\rho$  は密度) で計算されるのであるが、そのためには time of flow と密度との双方を測定しなければならない。しかし、ここでは  $\log \eta$  と  $\frac{1}{T}$  との関係に不連続があるかどうかだけを問題にしたので、 $\eta_0 \frac{\rho}{\rho_0}$  を温度に無関係な任意の定数とみなして、 $\eta$  の相対的变化を求めた。 $\rho$  の温度変化まで無視してしまつた理由は、今まで発表された諸論文を見ると、密度が融点で突然変る例は見当たらないし、水などの例外を除けば、すべて直線的に変ることが確かめられているからである。それで筆者は  $\rho = \rho_0 (1 + \alpha \Delta T)$  の式が成立つものと仮定した。(正常状態から過冷却状態にうつるとき、融点において密度の異常な変化が、もし見つければそれ自身で興味深いことだが、ここではそんなことはないとは仮定している。) そうすれば

$$\begin{aligned} \log \eta &= \log \eta_0 + \log \frac{t_f}{t_{f_0}} + \log (1 + \alpha \Delta T) \\ &\doteq \log \frac{t_f}{t_{f_0}} + \alpha \Delta T + \text{const} \end{aligned}$$

$\alpha$  は体膨脹係数で、多くの場合  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  の order なので、絶対値の点でも、第2項は第1項

第1表  $C_6H_6$  の粘性係数

温度 (°C)	粘性係数 (milli poise)
5	8.16
4	8.30
3	8.45
2	8.60
1	8.75
0	8.92
-1	9.10
-2	9.26
-3	9.43
-4	9.63
-5	9.82

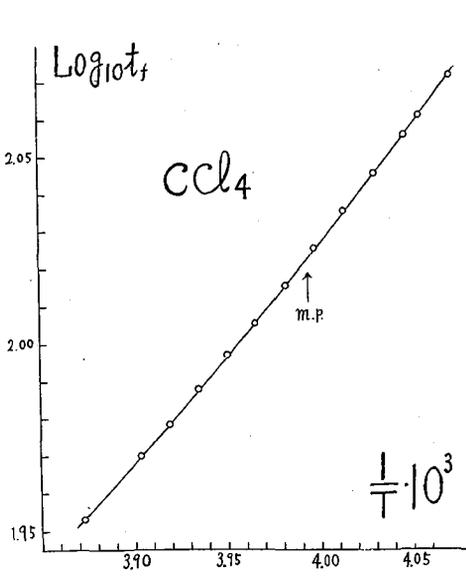
に比べて一桁以上小さいのが普通である。従つて、不連続の有無を調べるためには、直接  $\log t_f$  と  $\frac{1}{T}$  の curve を画いてみれば充分である。(しかし、活性化エネルギーを計算しようという場合には、密度の温度変化を無視すると誤差が大きくなる。) 結果を先にいえば、これらの non polar liquids では第1図に見られるような不連続は認められなかつた。 $(\log \eta, \frac{1}{T})$  の関係は、いずれも直線か或いは直線に近く、直線からのずれがある場合には、それが過冷却が進むにつれて著しくなるという普通の傾向をもっている。

第2~第9図は測定の結果を示す。そのうち、Benzene の過冷却状態の粘性係数を第1表にあげた。むろん、これだけの測定例から、液体が融点で粘性係数の不連続を示すためには、polar liquids であることが必要であると、必ずしも断言は出来ない。も

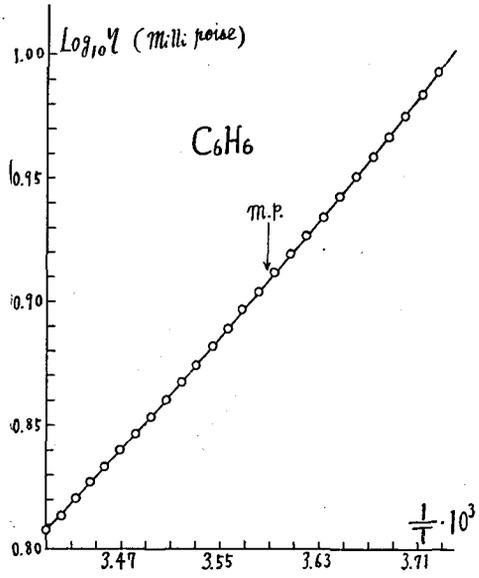
つと多数の測定を行えば、はつきりした結論が得られるであろう。

### 水の粘性係数

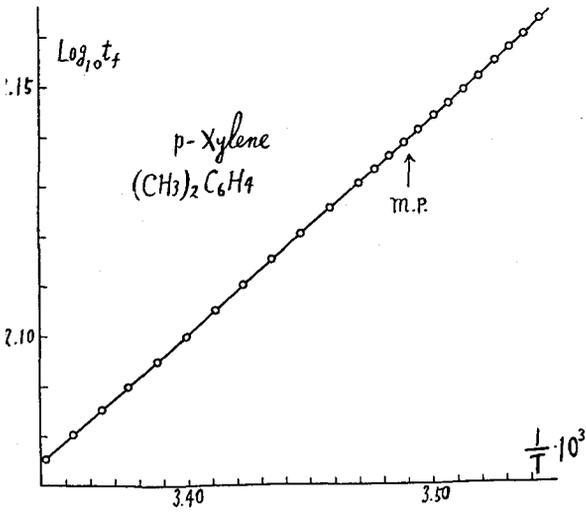
水は粘性係数の標準として用いられており、従つて精密な測定値が定数表に記載されている。しかし、過冷却状態の粘性係数は、測定例があるにはあるが、追試が無く data は不充分と思われる。それに、定数表の data を採用して  $(\log \eta, \frac{1}{T})$  を plot すると、0°C で不連続を



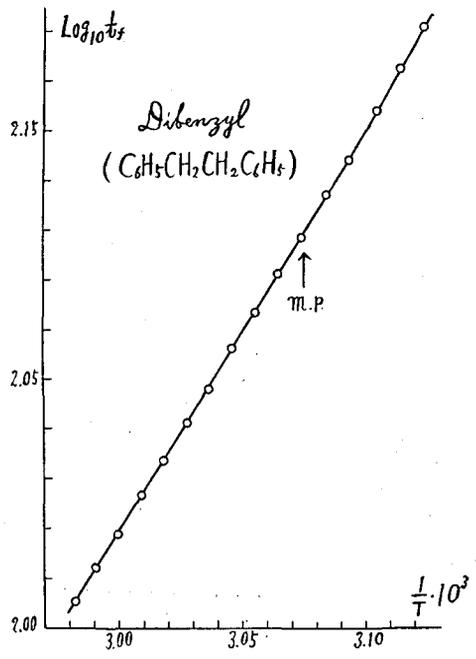
第 2 図



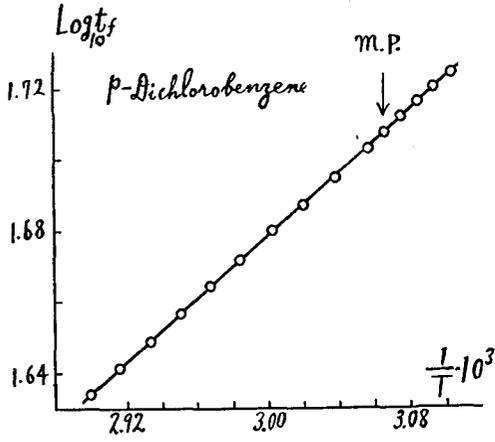
第 3 図



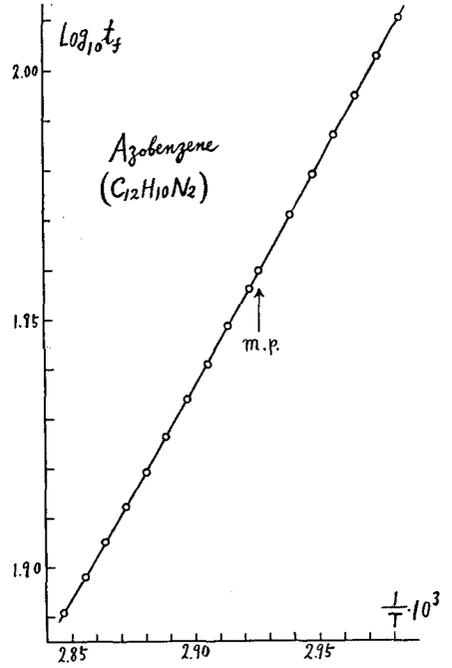
第 4 図



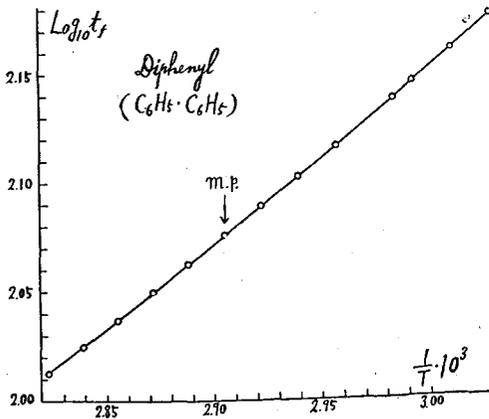
第 5 図



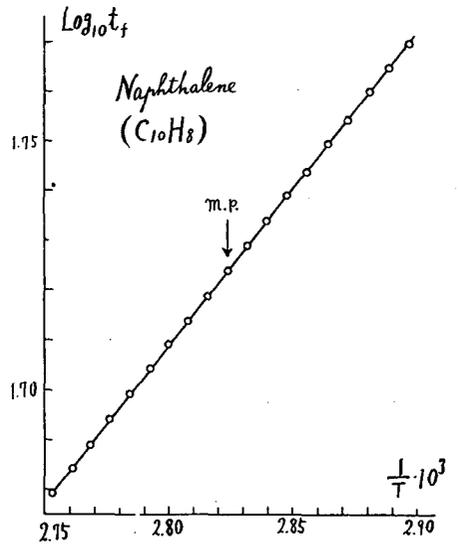
第 6 图



第 7 图

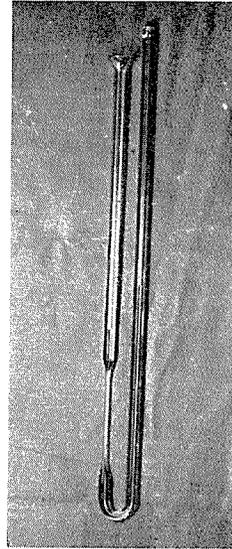


第 8 图



第 9 图

示すという報告<sup>2)</sup>もあるので、筆者はこれを確かめるための実験を行つた。粘度計には、新しく考案したものをを用い、 $-15^{\circ}\text{C}$ まで測定範囲をひろげること成功した。製作した粘度計を第10図に示す。内径約2mmのガラス管の一部を、更に細く引いて作つた Ostwald 型の粘度計である。この程度のガラス管の中では、水は $-12\sim-13^{\circ}\text{C}$ くらいまで安定に過冷却する。しかし、 $-15^{\circ}\text{C}$ より更に過冷却させるのは困難であつた。この粘度計でも、測定誤差が小さいことを確かめるために、 $0^{\circ}\text{C}$ より高温側 $25^{\circ}\text{C}$ まで $\eta$ の絶対値を求め、定数表の値と比較した。その結果を第2表にあげた。 $\eta_0$ として、 $4^{\circ}\text{C}$ の値15.68 milli poiseを採用した。A欄は筆者の測定値、B欄は International Critical Tables に記載されている値、C欄は Landolt-Börnstein の Table に採用されている G. F. White and R. H. Twining<sup>3)</sup>の測定値である。

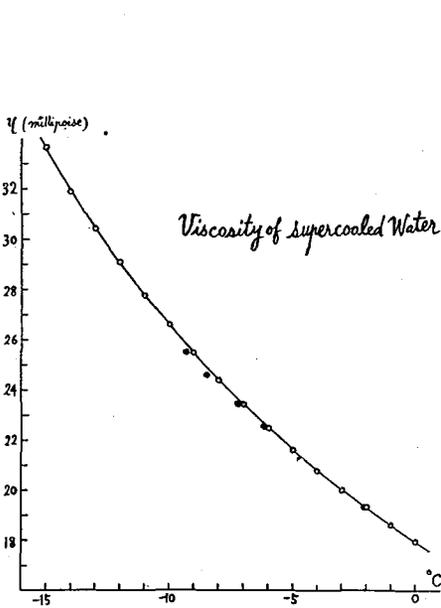


第10図

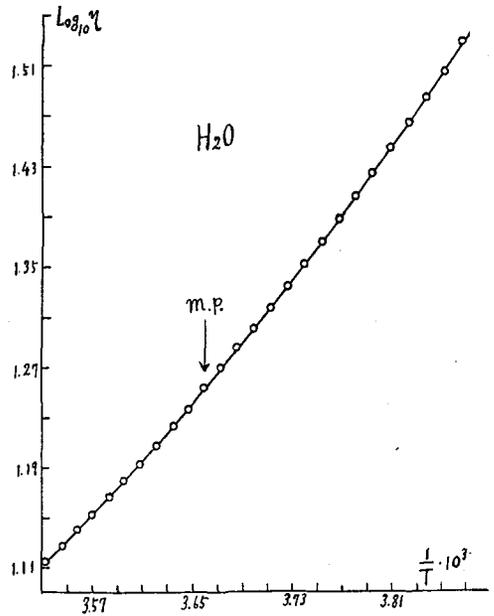
第11図に筆者の測定値を白丸、White の測定値を黒丸で示して

第2表 水の粘性係数

A		B		C	
温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	粘性係数 (milli poise)	粘性係数 (milli poise)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	粘性係数 (milli poise)	
-15	33.63				
-14	31.88				
-13	30.40				
-12	29.05				
-11	27.77				
-10	26.53	26.00			
-9	25.43		-9.30	25.49	
-8	24.37	24.00	-8.48	24.58	
-7	23.41		-7.23	23.41	
-6	22.46	22.00	-6.20	22.50	
-5	21.60	21.40			
-4	20.76	20.50	-4.7	21.21	
-3	19.98				
-2	19.31	19.10	-2.1	19.30	
-1	18.60				
0	17.96	17.94	0	17.98	
1	17.26	17.32			
2	16.77	16.74			
3	16.17	16.19			
4	15.68	15.68			
5	15.19	15.19			
6	14.75	14.77			
7	14.26	14.29			
8	13.87	13.89			
9	13.46	13.48			
10	13.07	13.07			
⋮	⋮	⋮			
25	8.92	8.95			



第 11 図

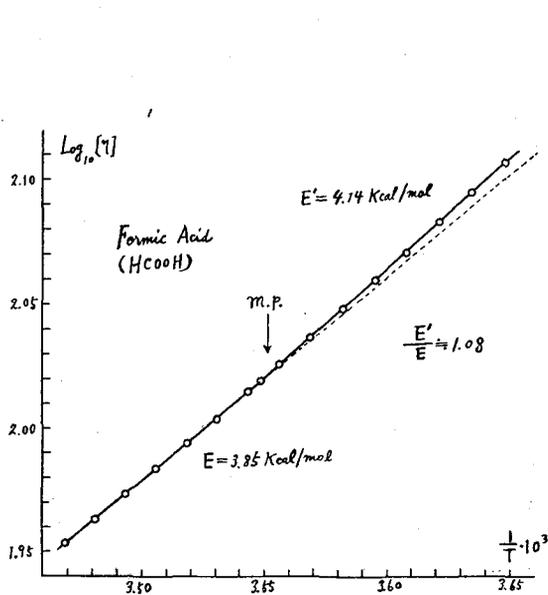


第 12 図

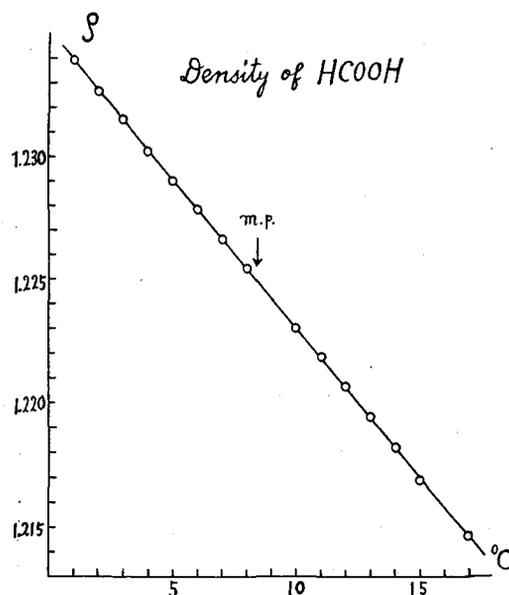
あるが、両者の間には測定誤差以上のひらきがある。また、B 欄の  $0^{\circ}\text{C}$  以下の値は values corrected and adjusted to accord with I. C. T. values と但し書きのついているもので、承認出来る数値ではない。又第 12 図は  $(\log \eta, \frac{1}{T})$  を plot したものであるが、 $0^{\circ}\text{C}$  で不連続をもつとは認められない。従つて、N. N. Greenwood が彼の論文<sup>2)</sup>の中で、定数表の値を用いて不連続が認められると主張したことは誤りであると思う。

### 不連続を示す一例

蟻酸はかなり過冷却する。また蟻酸は吸湿性が強く、純粋なものを作ることは容易でないが、無水硼酸で脱水してから、減圧蒸溜して作った試料(融点  $8.2^{\circ}\text{C}$ 、本来は  $8.4^{\circ}\text{C}$ )で、その粘性係数を測定したところ、第 13 図に見られるように不連続をもつことが分つた。 $(\log \frac{\rho}{\rho_0} \cdot t_f$  を  $\frac{1}{T}$  に対して plot したもので、縦軸は粘性係数の絶対値ではないので  $\log [\eta]$  とした。)活性化エネルギーは、融点以上で  $3.85 \text{ Kcal/mol}$ 、融点以下で  $4.14 \text{ Kcal/mol}$  であつて、過冷却状態では約 8% の増加となる。また、蟻酸は水が僅か混入すると著しく融点がさがる。たとえば、融点  $3.3^{\circ}\text{C}$  の試料で粘性係数を測定してみたところ、その  $(\log \eta, \frac{1}{T})$  曲線が第 13 図と全く重なることが分つた。すなわち、粘性係数の不連続点は、試料の融点に現われるのではなくて、完全に純粋な試料本来の融点に一致するのである。(混入する不純物が少量である限り)試料にさらに若干水を追加して、融点が  $-10^{\circ}\text{C}$  になつた場合には、もはや  $\eta$  の不連続がなくなつて、全領域にわたつて、徐々に、単調に変わるようになる。蟻酸の密度が融点の上下で直線である



第 13 図



第 14 図

ことは第 14 図の測定結果で明らかである。

おわりに、本論文の校閲をして下さった堀健夫教授に厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) Dodd, C. and Hu Pak Mi, 1949 Viscosity and density in the supercooled liquid state. Proc. Phys. Soc., **B**, 62, 454.
- 2) Greenwood, N. N. and R. L. Martin, 1952 Discontinuities in the physical properties of supercooled liquids. Proc. Roy. Soc., **215**, 46.
- 3) White, G. F. and R. H. Twining, 1913 The viscosity of undercooled water as measured in a new viscometer. Am. Chem. J., **50**, 380.

#### Résumé

Out of a number of non-polar liquids were selected eight kinds of organic substances, namely,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ , and  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , and their viscosity coefficients  $\eta$  were measured in the vicinity of respective melting point, in order to see if there is any discontinuous bend at the melting point in the curve of  $\log \eta$  plotted against  $1/T$ . According to the results obtained, the curves all came out approximately straight lines, showing no indication of sharp bend. In view of the fact that all, though not many, substances hitherto known to have discontinuity of viscosity coefficients at melting point are polar liquids, it might be inferred that the necessary condition for a liquid to reveal such a discontinuity is that the liquid should

be polar.

As for the viscosity coefficient of water, typical polar liquid, the available data for the temperatures below  $0^{\circ}\text{C}$ , i. e., for the supercooled state seem not to be fully trustworthy. We therefore devised a new viscometer of Ostwald type and succeeded in measuring the viscosity for the temperatures down to  $-15^{\circ}\text{C}$ . It was found that above  $0^{\circ}\text{C}$  the result obtained was in complete agreement with the data which are considered to be most accurate, whereas below  $0^{\circ}\text{C}$  our data proved to be appreciably different from those furnished by White and Twining. It was further confirmed that there appears no discontinuity in the  $(\log \eta, 1/T)$ -curve.

The newly found case where  $(\log \eta, 1/T)$ -curve reveals a discontinuous bend at melting point is exemplified in formic acid. The formic acid is so hygroscopic that it is not easy to prepare an absolutely pure sample whose melting point is  $8.4^{\circ}\text{C}$ . But, as long as the amount of contained water is small, there remains discontinuity. For instance, even when the melting point of the sample lowers to  $3.3^{\circ}\text{C}$  on account of absorption of water, discontinuity presents itself at  $8.4^{\circ}\text{C}$ , the melting point of the pure sample. In case, however, the melting point is let fall as low as  $-10^{\circ}\text{C}$  through additional mixing of water, discontinuity disappears and the curve becomes completely smooth.