

解説

標準状態圧力の成立過程

長野八久

(受取日：2004年5月16日，受理日：2004年6月4日)

Historical Background of Standard State Pressure

Yatsuhisa Nagano

(Received May 16, 2004; Accepted June 4, 2004)

The history from the recognition of atmospheric pressure to the thermodynamic standard state pressure (SSP) is reviewed. Originally, the SSP was defined to be 101.325 kPa, one atmosphere in terms of a conventional unit, which was based on the normal atmosphere. However, IUPAC recommended 100 kPa as a new SSP in 1981. The normal atmosphere had not just been a standard (prototype) of pressure unit, but a knowledge relating to the recognition of atmospheric pressure and the normal boiling points of chemical substances. This is the reason why the IUPAC recommendation on the SSP has not completely prevailed even in chemistry.

1. はじめに

化学熱力学では，熱力学量が物質の集合状態に依存するため，ある特定の仮想的集合状態を基準にして熱力学量を表す。この基準の状態のことを標準状態 (Standard State) と呼ぶ。標準状態では，物質は標準状態圧力 (Standard State Pressure, 以下 SSP と略す) の下にあり，気体の場合は理想気体を仮定する。また，界面の効果はないものとする。溶液中の溶質については，SSP の下で，無限希釈溶液のふるまいを示す仮想的な標準質量モル濃度 (1 mol kg^{-1}) あるいは標準物質濃度 (1 mol dm^{-3}) にあることを言う。すなわち，溶質の活量 (a_m もしくは a_c) は 1 である。標準状態にある熱力学量 X を表すため，記号 X° あるいは X^\ominus が使われる。ここで $^\circ$ はゼロではない。¹⁾

原理的には，標準状態は任意に定めることができるので，SSP がある特定の値でなくてはならない理由は存在しない。IUPAC は 1981 年，それまで慣習的に使われてきた SSP の値 101.325 kPa (標準大気圧 (Standard Atmosphere) に一致) を 100 kPa に変えることを推奨 (recommend) した。²⁾

しかし，IUPAC の推奨の後 20 年以上経た現在もなお，慣習値 101.325 kPa は使われ続けており，結果的に二つの SSP 値が共存しているのが実情である。³⁾ 筆者がこの問題に関わるきっかけとなった，日本化学会編「化学便覧基礎編」改訂 5 版 (2004 年) の編纂においては，沸点データが標準大気圧下の値であるので，収録された化学熱力学データを混乱なく利用できるようにするという極めて実際的な理由によって，SSP として旧来の 101.325 kPa が採用された。

SSP をめぐる混乱は幾つかの興味ある問題を提示している。すなわち，IUPAC の SSP 推奨値はなぜしばしば無視されてしまうのか，さらに IUPAC はなぜこのような推奨をしてしまったのか，ということである。これらの問題を解くためには，先ずそもそも SSP が歴史的にどのようにして成立したのかを明らかにすることが役に立つ。それによって IUPAC の誤算も示される。本稿では，文献調査に基づいて，これらのことを論考したいと思う。ただし，入手可能な歴史的資料が断片的であるので，あくまでも著者の視点から組み立てられた叙述にならざるをえないことを予め断っておく。

ここで取り上げる問題は、科学全体からすれば、物質科学の狭い領域に関わる小さな事例に過ぎないが、例えこのように小さい事例であっても、科学および技術の社会における役割の変遷という文脈において理解することが重要である。今日、科学研究は全体としてかつて無い巨大な営みとなり、同時に徹底的に細分化されてきた。それゆえ個々の研究は、もはや自明でなくなった科学全体あるいは社会に果たしている役割について、意識的に把握されることが求められている。ところが、多くの科学研究者の日常から言えば、日々の多忙に巻き込まれてしまって、そのようなことを考えるゆとりを失ってしまっている。ここに今日の科学が抱える非常に大きい問題が存在する。SSP という科学研究・応用のための一規約がどのように認知されて来たのかを知ることは、今日において個別的な科学研究が自律的に連関する仕組み、あるいは集積された科学的知識が社会化する過程を検討する上でも有用である。さらには、現代科学の抱えるこの大きな問題を克服する手がかりが得られるかも知れない。

2. 真空嫌忌から大気圧へ

科学の規約が受け入れられるためには、それが定められる以前に、(科学者の)社会に規約を受容する準備ができていなくてはならない。今日ではもはや当たり前のことであるが、我々が日常経験しているすべての事象が、大気圧の下で起こっていることが受け入れられるようになることでさえ、人間は長い時間を要した。大気圧の認識は、科学史上の大きな事件である17世紀ヨーロッパにおける物質的世界観の大転換の中で可能になった。

教会の教義に異を唱えるものは火あぶりになった時代であって(既に教会の権威は、暴力によってしか守ることができないほどに凋落していたとも言える)、Descartes (1596 ~ 1650) の機械論的宇宙論は、Aristotle に代わる物質世界の合理的認識が形成されるために重要な貢献を成した。ところが、Descartes は思惟経済を徹底的に進める立場から、空虚な空間を伝わる遠隔相互作用を承認せず、すべてを物質の運動の速さと衝突(近接相互作用)によって説明しようとした。そのために、物質の重さも天空を満たす小さな粒子の圧力によってもたらされていると考えた。⁴⁾ 当時この考え方が自然に受け入れられたのは、Aristotle 以来の「真空嫌忌」の考えがあったためである。⁵⁾ また、Newton が万有引力の法則に到達する以前のことであったから、止むを得ないことでもあった。実験室において初めて真空が作られたのは、やはり17世紀のことである。Torricelli の真空と呼ばれる実験は1643年、Guericke が真空ポンプを作り、マグデブルグの半球として知られる実験を演じたのが、1657年である。同じ頃、Boyle は真空ポンプを利用して空



Guericke 「真空についてのマグデブルグの新実験」
(金沢工業大学ライブラリーセンター所蔵)

気の力学的性質を研究し、Boyle の法則を導きだした。しかし、真空ポンプとNewton の自然哲学の数学的原理(1687)によって、Descartes の考えが速やかに廃棄されたと考えるのは誤りである。それは、何よりも波の性質を持つ光が真空を伝播するという事実が、「真空」を満たす何らかの媒質を要求するからであり、この問題が解決されるのは20世紀になってからである。

Boyle は、真空をバネの性質を持つ空気原子が排除された空間であるとして、Descartes が主張する空間を満たす極微小の原子の存在をあえて否定しなかった。⁶⁾ Boyle が行った実験は、物理化学教科書にも解説されている。⁷⁾ Boyle は水銀によって閉じ込められた空気の体積と水銀柱の高さの関係を調べて、圧力と体積に反比例の関係があることを示すと同時に、大気は既に76 cm 水銀柱の圧力の下にあることを示した。今日からすれば、Torricelli の実験は、より明確に大気が76 cm 水銀柱とバランスする圧力を持つことを示しているように思えるが、76 cm の高さの水銀柱の重力とその上に作られた真空の引力(真空嫌忌)がバランスしているとも解釈できる。これを大気の圧力によるものであることを示したのが、Pascal とPerrier である。Pascal らは、Torricelli の実験を高山の山頂で行い、標高が高くなると、水銀柱の高さが低くなることを示した(1648年)⁸⁾ このように、大気圧が認識されたときには、地表においてはその大きさが76 cm 水銀柱であることが同時に認識されていたことが、本論に関わって重要な事実である。

3. 標準大気圧の慣習

Lavoisier は化学分析のために、ガスメトリー、すなわち気体の体積測定を行った。ガスメトリーは当時の化学分析の主要な手段であった。気体は圧力によって体積が変わるから、Lavoisier は「化学原論」において、生成した気体の

体積をバリの大気圧28プース(0.756 m)の下での値に換算する手続きを示している。⁹⁾ また、19世紀前半にヨーロッパで広く使われたBerzeliusの化学教科書では、物質の沸点は大気圧によって変動することが述べられている。¹⁰⁾ さらにBerzeliusは物質の沸点を示すときに、特に気圧計の高さを示さない場合は、気圧計の高さが76 cmであるという注釈をつけている。このように、物質科学における標準大気圧の概念とその値76 cm水銀柱は、後に標準大気圧という言葉で表現される以前から、物質の沸点を表すための必要から、慣習として受け入れられていた。

4. 国際温度目盛の誕生と標準大気圧

19世紀半ばになると、0.01 K程度まで読みとれる温度計が作られるようになり、¹¹⁾ 国際的に統一された温度目盛が必要になってきた。1875年のメートル条約の後、国際度量衡委員会CIPMは温度目盛について検討し、1887年水の氷点と沸点を温度定点として、初めての国際温度目盛the normal hydrogen scaleを採択した。このとき、標準大気圧が厳密に規定される必要が発生することになった。Callendarは高温における温度定点の候補として、イオウの沸点の精密測定を行った。この結果をまとめた論文でCallendarは、The temperature of the normal boiling-point of sulphur under a pressure of 760 mm of mercury reduced to 0°, and latitude 45°, be taken for the purpose of the British Association scale as 444.53°と結論している。¹²⁾ ここで、北緯45度と限定しているのは、重力加速度が場所によって異なるからであり、このときに採用された重力加速度こそ、現在も使われている標準重力加速度980.665 cm s⁻²に他ならない。CIPMは1901年に標準重力加速度として、この値を決定した。

1926年に出版が始まったHandbuch der PhysikおよびInternational Critical Table¹³⁾には慣習値としての標準大気圧(normal atmosphere)の値、 1.01325×10^6 dyn cm⁻²が記されている。翌1927年の国際温度目盛の改定(ITS27)で、one standard atmosphereにおける酸素の沸点、イオウの沸点、normal atmospheric pressureにおける銀と金の融点が温度定点に加えられた。ITS27は標準大気圧(standard atmospheric pressure)を密度13.5951 g cm⁻³の水銀が、重力加速度980.665 cm s⁻²の下で760 mmの高さを示す圧力のことであると初めて定義した。¹⁴⁾ 日本語ではどちらも標準と訳されて来たが、慣習的に使われてきた標準がnormal、規約となった標準がstandardという区別ができよう。ただし、規約の値は、慣習値がそのまま引き継がれた。標準大気圧(SSPでないことに注意)は、現在に至るまで101.325 kPaの値が変更されることなく使われている。

5. 化学熱力学におけるSSPの誕生

Jouleによってようやく熱素が葬られたのが、1850年頃。¹¹⁾ Clausiusが熱力学にエントロピーを導入したのが1863年である。1880年頃になって、Helmholtz, Gibbsらによって、自由エネルギーが定義された。ちょうどその時期に、Berthelot, Thomsenらは、燃焼熱測定によって化学物質の生成熱の決定を精力的に行っていた。化学熱力学の理論的基礎は19世紀後半を通じて完成させられた。20世紀初頭には、今日に近いスタイルの熱力学の教科書が登場していたが、まだ標準状態が明確に定義されることはなかった。燃焼熱の場合、測定温度がおよそ18°Cで、圧力が一定の条件であることが示されれば、気体の物質変化による仕事は ΔnRT で見積もることができるので、厳密な圧力を指定しなくても当時の化学結合論には十分であった。

しかし、化学平衡を説明するためには、エネルギーでなく自由エネルギーに拠らなくてはならないことは、既に明らかとなっていた。1912年にLewisとBurrowsは尿素の生成自由エネルギーを決定した。¹⁵⁾ そこでは水、二酸化炭素、アンモニアを25°C, 1気圧の気体状態の標準状態に取り、それらの活量を1としている。1923年に出版された教科書において、LewisとRandallは生成熱のための標準参照状態と自由エネルギーの標準状態を定義し、前者は室温で最も安定あるいは普通の状態にある1気圧の圧力下の元素、後者は溶液においてはその物質の活動度が1である状態とした。¹⁶⁾ さらにこの定義の下に基本的な化学物質の25°Cにおける標準反応自由エネルギーの評価を行った。燃焼熱では、1933年にWashburnがボンベ熱量計で測定した熱量から標準状態における値を導く詳細な手続きを示した。¹⁷⁾ このときから、燃焼熱測定においてもSSPが厳密に扱われるようになった。

6. 化学熱力学データの編纂

近代科学の誕生から今日に至る科学の発展を促した主要な要因には、産業技術の要求があったことは言うまでもない。ここで産業と科学の介在者としての国家の役割に注目してみると、19世紀から20世紀を通じて、一貫して強化されてきたことは明らかである。日本では、1873年に創設された工部大学校が技術者養成を担ったことに始まり、1900年には工業試験所が創られ、国家が直接に産業技術の担い手となりつつあった。¹⁸⁾ アメリカでは1901年に商務省の下に国家標準局The National Bureau of Standards(NBS)が創設された。産業技術の規格標準を国家が担う時代になった。このNBSにおいて、1910年代から燃焼熱測定をはじめとする精密熱測定技術の開発と化学熱力学データの収集が推進された。この時代に精製改質技術によってアメリ

力では石油産業が大規模な発展を遂げている。

1926年から出版が始まった International Critical Tables¹³⁾は当時NBSの化学部門の主任であった Washburn が Editor-in-Chief を務めた。1929年に出版された第5巻の生成熱の表では標準状態を 18 °C, 1気圧とした。1930年の第7巻の自由エネルギーの表は、熱力学量の記号等を Lewis と Randall の教科書に従った。標準状態にある化合物は、単位活量, 1気圧のフガシティ (特別に断ったときには1気圧の圧力), あるいは仮想的な単位濃度であるとされた。また、平衡定数の記述においては、気圧が圧力単位として採用された。

7. 国際単位系の誕生

1960年, CIPMは国際単位系SIを採択した。これに伴って、各国の計量法もSIに準じて改められた。圧力の単位はPaに統一されることになった。元来物理量ごとにそれを測る基準としての単位を定めることができ、物理量の数だけ単位があっても、一向に構わないのであるが、その物理量の関わる物理法則を承認すれば、原理的にその法則の数だけ単位の数減らすことができる。圧力に関わっては、Newtonの運動方程式 $F = m\alpha$ によって独立の単位が必要なくなる。したがって、単位系が整理されるということは、まさに科学の発展に他ならないのであるが、同時に人工物を基準としない世界共通の単位系は、通商目的からの要求でもある。このため、計量法という強制力を伴ってSIへの転換が推進された。IUPACも1969年にGreen Bookを出版して、SIへの転換を進めた。¹⁹⁾

8. IUPACのSSP推奨と混乱のはじまり

1970年代にIUPAC熱力学委員会は、Green Bookの改訂にあわせて、化学熱力学における標準についてのAppendixを加える検討を行っていた。委員会はSSPとして慣習的に使われてきた101.325 kPaとするとしたAppendix原案をまとめつつあった。ところが、アメリカの委員からSSPを101.325 kPaから100 kPaに変更するべきであるという強い提案がなされ、1980年のIUPAC熱力学委員会では、原案をひっくり返して、100 kPaを推奨することが決められた。²⁰⁾ これを受けて、1981年, IUPACは新しいISSPとして100 kPaを推奨することを決めた。²⁾

SSPの変更を推進した委員の見解によると、変更の理由はSIによって気圧という単位が非合法となり、気体を含む化学平衡定数においては、Paで表わされた気体の圧力を常に101325で割らねばならず、不便になるというものである。また、この変更による標準熱力学量の変化は軽微なもので、実害をもたらさないことが主張された。²¹⁾ IUPACはこの推奨によって、新しいSSPが速やかに受け入れられることを

期待したが、20年以上経過した現在でも新しいSSPに統一されないばかりか、はじめに述べたように、あえて古いSSPを採用する事例も続いているのが現状である。その結果、化学熱力学データベースには、二つの異なるSSPを採用したものが並存する状態が続いている。SSPの違いは標準エントロピーに現れるので、高温における標準エントロピー、標準ギブスエネルギーの値には特に注意が必要である。また、当初から提案者自身によって指摘されていたことであるが、SSPの下での標準沸点 standard boiling point と標準大気圧のもとでの通常沸点 normal boiling point を区別せねばならなくなった。^{21,22)}

9. 結論, IUPACの誤算

以上のことから、次のような結論が得られるであろう。

確かにLewisとRandallの教科書にある標準状態の定義だけを見るならば、あたかも圧力の単位大きさ, 1気圧をSSPにしたかのごとく読めてしまう。また、気圧という圧力単位と標準大気圧の混同がしばしばあったので、気圧という単位が非合法になれば、その単位標準も改めねばならないという発想も起こってしまった。しかし、気圧という単位の基になった標準大気圧は、けっして圧力単位を定めるために作られた人工的原器ではなかった。標準大気圧は、その起源を17世紀の大気圧の認識にまで遡ることができる。

標準大気圧は人間の自然認識の産物であるのに対して、むしろIUPACの推奨したSSPの方が全くの人造物に過ぎないと思われる。科学における規約は、全く任意に定められるものではなく、自然認識の上に立脚するものが承認される。ここに科学における規約の自律性の特質を見ることが出来る。

IUPACがあえて慣習を否定してまでSSPを変更しようとしたのは、この変更がSI(気圧という単位の廃止)に付随したものと考え、同時にSIの普及を見て、SSPの変更も遠からず受け入れられるであろうと判断したからと思われる。しかし、上述したように、そもそもSSPは単位の選択には関係がなく、したがってSIに付随するものではなかった。また、SIの普及は計量法という強制力によるところが大きく、IUPACのrecommendation(勧告あるいは推奨と訳される)には結局そのような強制力はなかった。

謝 辞

この解説は、本学会標準状態圧力等検討ワーキンググループにおいてSSPに関する見解をまとめるために収集した資料を部分的に用いた。筆者に本論をまとめる機会を与えていただき、また有益な議論をしていただいたワーキンググループの諸氏、および朽津耕三先生に感謝します。特に、SSPの問題を考えるきっかけを与えていただいた阿竹 徹現

会長に感謝します。

文 献

- 1) IUPAC, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (Green Book), prepared by I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu, Blackwell (1988); イアン・ミルズ他, 物理化学で用いられる量・単位・記号, 朽津耕三訳, 講談社 (1991).
- 2) IUPAC Physical Chemistry Division, Pure Appl. Chem. **54**, 1239 (1982); 日本語訳 (菅 宏), 化学と工業 **37**, 67 (1984).
- 3) 長野八久, 熱測定 **28**, 233 (2001); 徂徠道夫, 阿竹徹, 大場正春, 高橋洋一, 長野八久, 森川淳子, 横川晴美, 標準状態圧力等検討ワーキンググループ中間報告, 熱測定 **31**, 160 (2004).
- 4) デカルト, 哲学の原理, 井上庄七, 水野和久, 小林道夫, 平松希伊子編訳, 朝日出版 (1988).
- 5) フント, 思想としての物理学の歩み (上), 井上 健, 山崎和夫訳, 吉岡書店 (1982).
- 6) ボイル, 形相と質の起源, 伊藤俊太郎, 村上陽一郎, 赤平清蔵編訳, 朝日出版 (1989).
- 7) バーロー, 物理化学 (上) 第6版, 大門 寛, 堂免一成訳, 東京化学同人 (1999).
- 8) 伊吹武彦, 渡辺一夫, 前田陽一監修, パスカル全集第1巻, 松浪信三郎, 安井源治訳, 人文書院 (1959).
- 9) ラヴワジェ, 化学原論, 坂本賢三, 柴田和子編訳, 朝日出版 (1988).
- 10) ベルセリウス, 化学の教科書, 田中豊助, 原田紀子訳, 内田老鶴園 (1989).
- 11) 岡本正志, 熱測定 **29**, 199 (2002).
- 12) H. L. Callendar, *Phil. Mag.* **48**, 519 (1899).
- 13) National Research Council, International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, E. W. Washburn ed. McGraw-Hill, New York (1926).
- 14) G. K. Burgess, *Bureau of Standards Journal of Research* **1**, 635 (1928).
- 15) G. N. Lewis and G. H. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **34**, 1515 (1912).
- 16) G. N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw-

Hill, New York (1923).

- 17) E. W. Washburn, *Bureau of Standards Journal of Research* **10**, 525 (1933).
- 18) 杉山滋郎, 日本の近代科学史, 朝倉書店 (1994).
- 19) IUPAC, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Butter Worths, London (1969).
- 20) 高橋洋一, 熱測定 **3**, 102 (1976); 高橋洋一, 熱測定 **6**, 145 (1979); J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.* **51**, 393 (1979); 崎山稔, 熱測定 **8**, 37 (1981).
- 21) Report and Recommendation of COSSSUN to the 34th CALCON, Bull. Chem. Thermodyn. **22**, 475 (1979); R. D. Freeman, *J. Chem. Edu.* **62**, 681 (1985); R. D. Freeman, *J. Chem. Eng. Data* **29**, 105 (1984).
- 22) アトキンス, 物理化学 (上) 第6版, 千原秀昭, 中村亘男訳, 東京化学同人 (2001).

要 旨

大気圧の認識から標準状態圧力 (SSP) の成立にいたる歴史が解説される。もともとSSPは1気圧と定義されていたが, 1981年にIUPACは新しいSSPとして100 kPaを推奨した。しかし, 気圧という単位の元になった標準大気圧は, 単なる圧力単位標準ではなく, 大気圧の認識と物質の通常沸点に関わる歴史的概念である。このために, 化学においてさえ今日に至るまでIUPACの推奨値は完全には受け入れられていない。

	<p>長野八久 Yatsuhisa Nagano 大阪大学大学院理学研究科附属分子熱力学研究センター, Research Center for Molecular Thermodynamics, Graduate School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5525, FAX. 06-6850-5526, e-mail: nagano@chem.sci.osaka-u.ac.jp 研究テーマ: 化学熱力学, 燃焼カロリーメトリー 趣味: ショスタコービッチ, 現代科学論, おもちゃの修理</p>
--	--