

溶液の熱的研究

村上幸夫*

1. はじめに

ひとくちに溶液といっても食塩水のように水の中でNaイオンとClイオンに解離している電解質溶液もあれば、砂糖水のように分子のまま存在するような非電解質溶液もある。したがって、溶液内では種々の形の分子間力が働いていると考えねばならない。また、上述のように溶液を構成しているイオンや分子種が1種類とは限らないので、これらの溶液のしめす熱的性質を理論的に完全に説明することは非常にむづかしい。非電解質溶液の場合、その理論的な取扱いは非常に古く1880年代にRaoultやvan't Hoffらによって溶液に関する法則が見出されている。また、1890年にはvan der Waalsによって彼の状態方程式が溶液にも適用されている。¹⁾ 一方、これらの取扱いを実験的にチェックする有力な手段の一つである熱量測定が行われてきた。^{2,3)}

ここでは非電解質二成分溶液の挙動を支配する因子と熱量測定との関係について、最近の研究例を紹介する。

2. 理論的な扱い

2-1 非電解質溶液の扱い

溶液を取り扱うためには、まづ純粋液体の(1)分子間ポテンシャルエネルギーの量子力学的解決と(2)状態方程式の統計力学的解決がなされなければならないが、未だ完全な解決がされていないため現在の溶液論では純粋液体にvan der Waalsの状態式の一般式である(1)式を適用している。

$$PV/NKT = Z_H(V/N\sigma^3) - A(\epsilon/KT)(N\sigma^3/V) \quad (1)$$

ここで ϵ はポテンシャルの井戸の深さであり、 σ は剛体球の直径である。この式の右辺の第一項は剛体球モデルから得られる圧縮因子で、分子間の反撥からの寄与であり、第二項は分子間に働く引力からの寄与である。この式は相応状態の法則に従うので何んらかの方法で ϵ と σ を求めるとよいのであるが、この式が上述したように近似式であるため方法によって異った結果を生じる。今までは臨界温度 T_c と臨界容積 V_c や第二ビリアル係数から ϵ と σ を求めていたが、われわれが通常取扱う液体がこ

れらの状態と大きくかけはなれているため、よい結果が得られなかった。Floryは膨張係数 α と等温圧縮率 β から求めている。

溶液の場合には、更に異種分子間のポテンシャルが同種間のそれと異なるため余分なパラメーター $\epsilon_{12}, \sigma_{12}$ を決めねばならない。しかし、これらは測定可能なものでないため種々の近似が用いられている。^{5~9)} 簡単な分子からなる溶液に対して、 ϵ_{12} としてBerthelotの幾何平均則である(2)式が用いられる。

$$\epsilon_{12} = \xi(\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22})^{1/2} \quad (\xi < 1) \quad (2)$$

(2)式の ξ は原理的には第2ビリアル係数や溶液の臨界データから求めることができるが、¹⁰⁾ そのようにして求めた ξ の値を用いてExcess関数を計算しても実測とよく一致しない。現状では実測のExcess自由エネルギー G^E またはExcessエンタルピー H^E に一致するように ξ を決め、他のExcess関数の値を比較している。溶液を構成する分子がもっと複雑になると理論と実測の一致はますます悪くなるので、直接 ϵ_{12} を用いるのではなく次式で定義される相互作用エネルギーパラメーター X_{12} が用いられている。

$$X_{12} = (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2 - \epsilon_{12}$$

ξ の場合と同様 X_{12} は実測に合うように決められるので、どんな実測値を用いたかに依存する。一般にはエントロピー項のある G^E よりもエネルギー項だけである H^E のデータを用いて X_{12} を評価する方がよい。

次に種々の理論的モデルから得られる H^E の式の中に X_{12} がどのような形で入っているか調べてみよう。

2.2 正則溶液

Scatchard-Hildebrandの溶解パラメーター理論によると混合熱は次式で表わされている。¹¹⁾

$$E_V = (x_1 V_1 + x_2 V_2) \phi_1 \phi_2 X_{12} \quad (3)$$

$$X_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

ここで x_i, V_i, ϕ_i はそれぞれモル分率、モル容積、容積分率であり、 δ_i は溶解パラメーターである。無極性溶液では実測の混合熱とかなり一致することもあるが、¹²⁾ シクロペンタンやテトラクロロエチレンと四塩化炭素系のように、大抵の場合は実測と計算値の間に大きな差がある。^{13,14)}

* 大阪市立大学理学部化学教室：大阪市住吉区杉本町549

Sachio Murakami: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University.

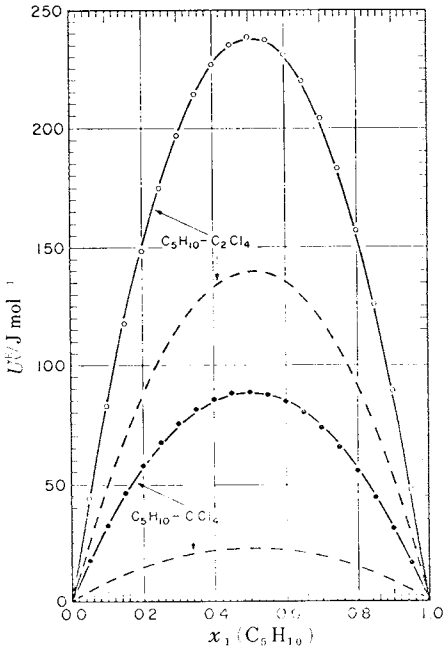


図1 シクロペンタン+四塩化炭素、+テトラクロロエチレン系の混合熱
 — $X_{12} = -9.652 \text{ J cm}^{-3} (\text{C}_5\text{H}_{10} - \text{C}_2\text{Cl}_4)$, 3.666 $\text{J cm}^{-3} (\text{C}_5\text{H}_{10} - \text{C}_2\text{Cl}_4)$ とみて(3)式より求めた結果
 溶解パラメーター理論から求めた結果
 ○, ● 実測の H^E , V^E より得られた値

一般に無極性溶媒中で同種分子間に強い相互作用がある系では H^E の極大は無極性分子成分へ移行するし、異種分子間に強い相互作用が働く系では $X_{12} < 0$ となるため(4)式のまゝでは適用できない。そこで δ_i を種々の分子間力からの寄与に分離することによりこの理論を拡張している。^{11, 15, 16)}

正則溶液のもう一つの取扱いはGuggenheim による準化学平衡の取扱である。¹⁷⁾ これによると X_{12} は混合熱と次式のような関係がある。

$$E_V = \frac{-2}{\beta + 1} x(1-x) X_{12} \quad (5)$$

$$\beta = [1 + 4x(1-x) \{ \exp(2X_{12}/ZRT) - 1 \}]^{1/2}$$

この式は分子の形、大きさが似た成分が格子点の上を自由に動くことができるというモデルから導かれたものである。しかし、溶液を構成している分子は形も大きさも等しいとは言えないので、この取扱いを実際に溶液に適用するためには、分子をいくつかの同じ大きさのセグメントに分割し、分子間に働く力はセグメント同志の接触によって生じると考える必要がある。また、セグメント同志の接触点の種類によってそれぞれ特有の相互作用エネルギーがあると仮定して Excess 関数を導くことができる。このような取扱いの例としてBarkerの方法¹⁸⁾

と Kehiaian の方法¹⁹⁾がある。

Barker の方法はセグメント同志の接触が点接触であると考え、また最近接数 $Z = 4$ とし、分子全体としての接触点の数 $Q_i = \sum r_i Q_{ij}^n$ とセグメント対の相互作用エネルギー $\tau_{ij}^{\mu\nu} = \exp(-X_{ij}^{\mu\nu}/kT)$ を用いて分配関数を組立てて、Excess 関数を導いている。この方法はBarkerの発表後、多くの研究者により種々の系に適用されているが、²⁰⁾我々はメタノール+ブタノール異性体系やブタノール異性体系²¹⁾に適用した。それぞれの結果は図2および図3に示されているように、かなりよい一致が得られている。これに対しKehiaianの方法は、セグメント対が点接触でなく表面接触で生じると考えている。更に分子を分割して生じたセグメントには元の分子の個性がないと仮定している。その結果は次式で表わされる。

$$E_V = \frac{q_1 x_1 \cdot q_2 x_2}{(q_1 x_1 + q_2 x_2)} \cdot X_{12} \quad (6)$$

$$X_{12} = -\frac{1}{2} \sum_{s,t} \sum_{s',t'} (\alpha_{s,1} - \alpha_{s,2})(\alpha_{t,1} - \alpha_{t,2}) X_{st} \quad (7)$$

ここで、セグメントの数を r_i とすると $q_i z = r_i (z-2) + 2$ で表わされる。 $\alpha_{s,i}$ は i 分子の s 種セグメントが存在する割合であり、 X_{st} は $s-t$ セグメント対の相互作用エネルギーパラメーターである。Kehiaianらはこの方法をベンゼン+n-アルカン系¹⁹⁾やエーテル+n-アルカン系²²⁾に適用し、同一の X_{st} 値を用いて種々のベンゼン系およびエーテル系の混合熱を計算した結果、実測とかなりよく

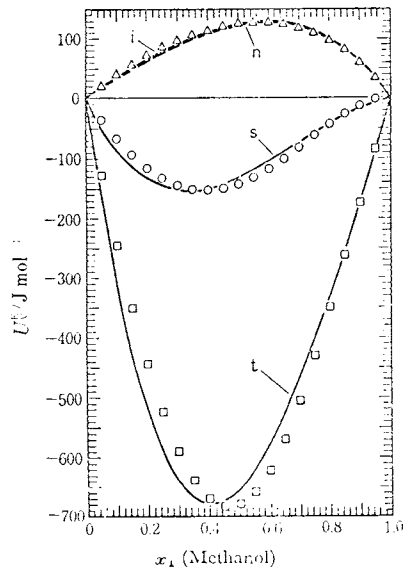


図2 メタノール+ブタノール異性体系の混合熱
 — 実測の H^E , V^E より得られた結果
 ○, △, □ Barker 理論から計算された値
 図中の n, i, s, t はブタノール異性体を表わす。

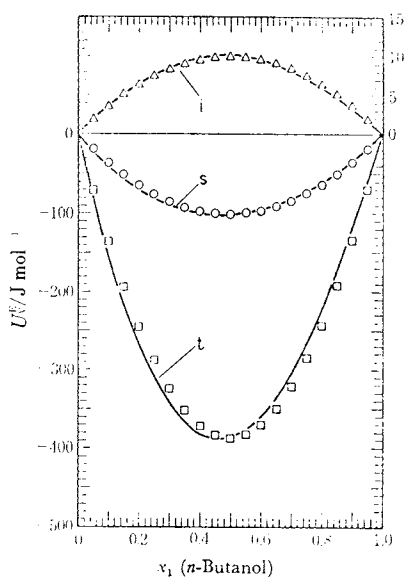


図3 n-ブタノール+ブタノール異性体系の混合熱
 --- 実測の H^E, V^E より得られた結果
 ○, △, □ Barker理論から計算された値
 図中の i, s, t はブタノール異性体を表わす。

一致している。KertesらはKehiaianの使用したベンゼン-n-アルカン間の X_{st} 値を用いてトリ-n-アルキルアミン+ベンゼン系の混合熱を実測値と一致させている。(図4)

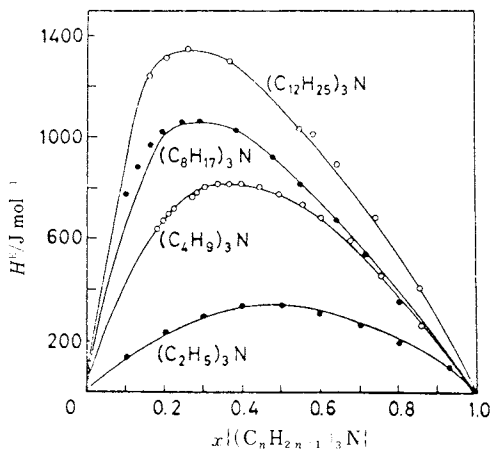


図4 トリ-n-アルキルアミン+ベンゼン系の混合熱
 ○, ● 実測の H^E
 --- Kehiaian理論から計算

この方法は、溶液内で分子表面で無秩序に接触対を作ると考えている“零次近似”の取扱いであるので、前二

者の系のようなあまり特殊な分子間相互作用のない場合には適用できる。しかし、ハロゲン化物のような極性溶液の場合には無秩序混合の仮定が問題になるので高次近似を用いる必要があり、この方法は準化学平衡的な取扱いに拡張されている。²⁴⁾

Barkerの方法にしてもKehiaianの方法にしても式中に多くのパラメーターをもっていて、かなりの任意性が入る欠点があるので、できるだけ多くの系を説明できるようなパラメーターを決定する必要がある。

両者の取扱いの基礎となっている格子模型では、同じ大きさで形の似かよった分子、またはセグメントが格子点上を自由に動きまわるという仮定であるので、混合による容積変化は零であると考えている。しかし、種々の分子間相互作用の違いによって無秩序混合の場合と異なるハッキングの仕方が可能になる。即ち、混合によって分子(またはセグメント)の動き得る領域が変化するので混合による容積変化が生じる。2.1で述べた相応状態の理論、特にFloryの新しい理論では混合による自由容積の変化(“equation of state”項)からのExcess関数への寄与を非常にはっきりした形で示している。

2.3 Floryの理論⁴⁾

Floryの新しい理論は分子をいくつかのセグメント単位に分け、各セグメント間の相互作用エネルギーが接触面積間で生じると考えて、分配関数を組立て(1)式と同じような状態方程式を導いている。この理論はPrigogineの取扱²⁵⁾とよく似ているが、後者が分子間ポテンシャルとしてLennard-Jones(12-6)型ポテンシャルを使っているのに対し、van der Waalsと同様($\infty-3$)型ポテンシャル $u = -Nrs\epsilon / 2V$ を用いている。ここで、 ϵ はセグメント対当りの平均相互作用エネルギー、 N は分子数、 V はセグメント1モル当りの容積である。どちらのポテンシャルを用いるかについてはいろいろ議論されている²⁶⁾が、Marshらによると(12-6)型の方がbetterであると言われている。²⁷⁾ポテンシャルの選択については問題があるかも知れないが、Floryの理論の利点は2.1で述べたように実体積 $V^*(=\sigma^3)$ 、 ϵ を求めるのに液体のモル容積、熱膨張係数 α 、等温圧縮率 β という測定可能な量を用いたことである。この取扱いを相応状態の原理を用いて溶液に拡張するのであるが、その際溶液の ϵ_m 、 σ_m はそれぞれ次式で示されるように一種の表面積分率の平均であつたり成分分子の容積の単純平均である。²⁶⁾

$$\epsilon_m \sigma_m^3 = \frac{x_1^2 \epsilon_{11} \sigma_{11}^2 + 2x_1 x_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^2 + x_2^2 \epsilon_{22} \sigma_{22}^2}{x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3} \quad (8)$$

$$\sigma_m^3 = x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3 \quad (9)$$

この理論から導かれる溶液のExcess関数、例えば H^E 、 V^E は次式のようにになる。

$$H^E = x_1 p_1^* V_1^* (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + x_2 p_2^* V_2^* (\tilde{v}_2^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + x_1 V_1^* \theta_2 X_{12} \tilde{v}^{-1} \quad (10)$$

$$V^E = (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) (\tilde{v} - \tilde{v}^0) \quad (11)$$

$$\tilde{v}^0 = \phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (12)$$

ここで ϕ_1, θ_1 はセグメント分率, 表面積分率である。
 (10)式からわかるように第1, 2項は "equation of state" 項であり, 第3項は "contact interaction" 項で前節の正則溶液ではこの項のみが考えられた。

実測値との比較は数多くの系で行われている²⁸⁾が, 一例として筆者らが行ったシクロヘキサン+デカリン系²⁹⁾の結果を図5, 図6に示す。この系は無極性物質からなる系で, 通常 $H^E > 0$ と考えられるにもかかわらず実測は濃度により H^E が正から負に移行するという興味ある系で, Flory の理論を適用すれば定性的ではあるがこの傾向を再現している。このことは図6の V^E の結果からもうかゞえる。

極性溶液への相応状態理論の拡張はPrigogineによってなされている²⁵⁾が, 実際の系への適用は殆んどなされていなかった。最近Winnickはポテンシャルエネルギー u が分散力の寄与 u_d と極性効果の寄与 $u_{d,p}$ からなると考え, 水, アルコール, ケトン, 炭化水素らからなる溶液系に適用している。³⁰⁾ 筆者達もWinnickと同様, 極性効果の寄与が換算容積に依存しないとFloryの理論を拡張し, ハロゲン化物溶液, ケトン+芳香族炭化水素系に適用した。³¹⁾

2.4 会合溶液の取扱い

溶液を構成している成分分子A, Bの間で錯体ABを作る場合の混合熱は発熱反応である。このような溶液ではA, B, ABの3つの成分の間に次式の平衡が成立すると考えられる。



$$K_Z = \frac{x_{AB} \gamma_{AB}}{x_A \gamma_A \cdot x_B \gamma_B} = \frac{x_{AB}}{x_A \cdot x_B} \quad (\gamma_{AB} = \gamma_A = \gamma_B = 1) \quad (14)$$

ここで, K_Z は(13)式の平衡定数である。HeplerらはA, B分子の混合によって生じた混合熱 H^E が全て錯体ABの生成による熱量変化と考え, (14)式と H^E より次式を導いた。³²⁾

$$\frac{x_A x_B}{H^E} = - \frac{(K_Z + 1) H^E}{K_Z (H^E)^2} + \frac{K_Z + 1}{K_Z \cdot H^E} \quad (15)$$

ここで, H^E は錯体ABのモル生成熱である。(15)式の左辺に対し H^E をプロットし, 勾配と切片より $K_Z \cdot H^E$ を求めることができるので試行錯誤で求める必要はない。この方法でクロホルムとトリエチルアミン³²⁾や種々のエーテル類³³⁾の K_Z, H^E が求められた。

四塩化炭素+ベンゼン系は波長が225nmの所に電荷移動型の吸収スペクトルを持っているが,³⁴⁾ 常温での混合

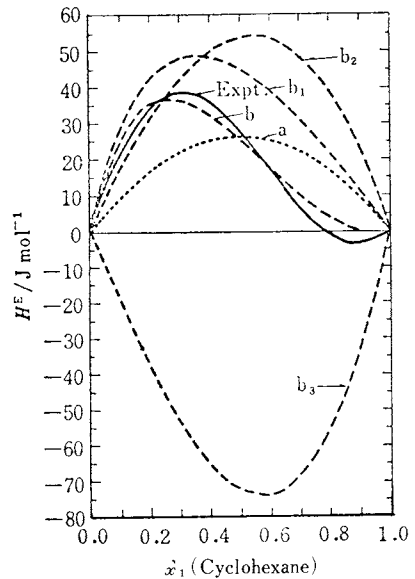


図5 シクロヘキサン+システカリン系の混合熱
 --- 実測の H^E , Flory 理論の結果,
 ---- Flory 理論でセグメント比 S_1/S_2 をパラメーターにして求めた結果
 b_1, b_2, b_3 は(10)式の各項からの寄与を示す。

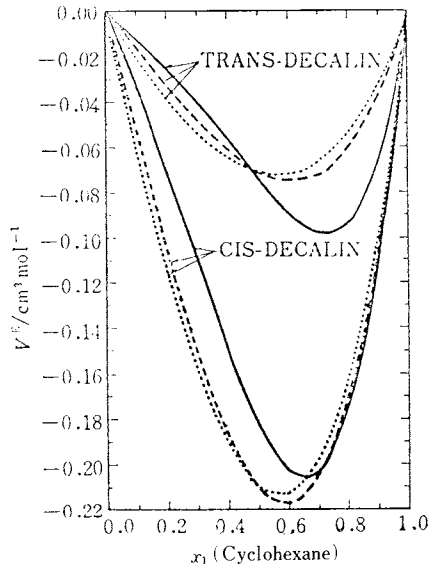


図6 シクロヘキサン+デカリン異性体系の容積変化
 --- 実測の V^E , Flory 理論の結果,
 ---- Flory 理論でセグメント比 S_1/S_2 をパラメーターにして求めた結果

熱 H^E は吸熱である。このことは H^E に2つの寄与があると考えられる。一つは錯体形成による発熱効果と、もう一つは温度の上昇に従い増加する正則溶液の挙動をする吸熱効果である。McGlashanらは四塩化炭素+芳香族炭化水素系のこのような挙動を説明するため、溶液がA,B, ABの三成分からなる平衡混合物と考え、格子模型理論を適用し、次式を導いた。³⁵⁾

$$H^E = \xi (H_{AB} - Lu/2) + x(1-x)Lu \quad (16)$$

(16)式の右辺の第一項は錯体形成に基因するものであり、第二項は格子模型理論の零次近似から求めるエネルギー項である。四塩化炭素+トルエン系に適用した結果を図7に示す。田中らはベンゼン+ベンゾニトリル系の H^E を測定した結果、四塩化炭素系と同様 H^E-x 曲線が2つの極大を示すことより測定系が溶液内で錯体を形成することを予想している。³⁶⁾

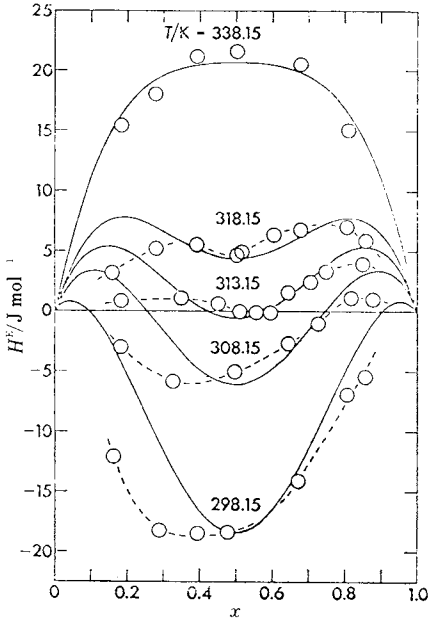


図7 四塩化炭素+トルエン系の混合熱
— (16)式より求めた結果 ○ 実測の H^E

このような取扱いは溶液中に存在する錯体の種類が少ない場合はよいが、一般には多くの錯体が存在するので決定すべきパラメーターが多くなる。分光学的方法と同様1種類乃至数種類の錯体しか存在しないような希薄溶液で混合熱を測定し、その平衡定数と生成熱を求めることがある。この方法は非常に多くの研究者によって行われているので、 K, H^f の決定法も種々のものが提案されている。^{37,38)}しかし、これらの方法は殆んど試行錯誤法によるものである。また、測定濃度によって決定された K, H^f が異なる場合が多い。Heplerらは分析濃度の和が常に

等しい条件の下で次式のような x を定義し、Drago³⁸⁾らの式を改良した。

$$x = C_A + C_B + K^{-1} \quad (17)$$

$$\frac{V C_A C_B}{Q} = -\frac{1}{(H^f)^2} \frac{Q}{V} + \frac{x}{H^f} \quad (18)$$

ここで C_i は*i*成分の容量モル濃度であり、 V, Q はそれぞれ溶液の容積とA, B成分を混合した時の熱量変化である。³⁹⁾

アルコールのような化合物は不活性溶媒中で自己会合をしている。Gillらは自己会合系の K, H^f と希釈熱との関係式である(19)式を導き、生化学的興味のあるプリン誘導体水溶液について研究を行った。⁴⁰⁾

$$\varphi_L = \frac{H^f}{n} - \frac{H^f}{nm} \left(\frac{m \varphi_L}{K H^f} \right)^{1/n} \quad (19)$$

ここで φ_L は見掛けの相対モルエンタルピーであり、 m, n はそれぞれ重量モル濃度、 n 量体を表わす。

このような取扱いも2量体以上の会合体が存在する場合には決定すべきパラメーターが多くなり、求められた結果に不確かさが含まれるので、溶液内でどのような会合体が存在するかよく確かめる必要がある。

3. 混合熱測定用熱量計

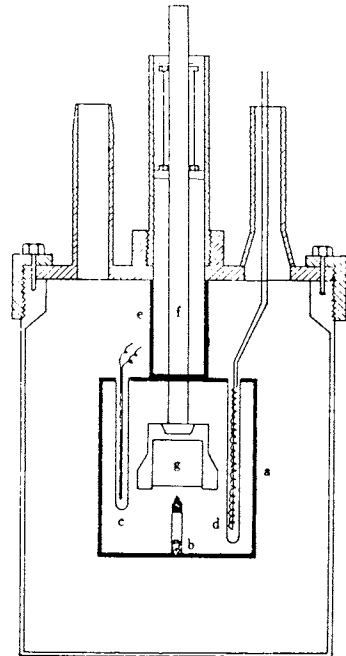


図8 Sunnerの熱量計
a 熱量計セル, b アンブル破壊棒, c サーマリスター, d アンブル支持器, f 攪拌棒

熱 測 定

2章では溶液の分子間相互作用エネルギーパラメーター X_{12} が混合熱 H^E と如何に密接に結びついているかについて述べた。この章では実際にどのような熱量計を用いて混合熱が測定されているかについて述べる。測定する試料とか、測定の状態によって種々の熱量計が考えられる。例えば、前章の終りで述べたように多量の試料に少量の試料を加える場合には、混合前後で熱量計の条件がそれほど変化しない。このような場合は試料液の上部に蒸気相のあるデュワー瓶形の熱量計がよく用いられる。³⁷⁻³⁹⁾ この形の熱量計は構造が比較的簡単のため自作が可能である。また、市販品も出回っている^{41, 42)} 一例として I.K.B 8700型を図8に示す。⁴¹⁾ この熱量計にはアンブル破壊形の他に滴定形のものがあり、温度の検出にはサーミスターが使われている。

一般に有機化合物は揮発しやすいものが多く、また混合の前後で容積変化を起すので試料容器内で蒸発、または凝縮が起る。蒸発エンタルピーは混合熱に比べ1桁大きいので蒸気相の存在は測定に大きな影響を与える。⁴³⁾ したがって、混合熱測定用熱量計はできるだけ空間層のない圧力変化のないように工夫しなければならない。McGlashan らはこのような条件に合う熱量計を製作した。⁴⁴⁾ (図9) 熱量計はその上部が隔壁Sでしきられた円筒形ガラス容器で、試料は水銀によりA、Bの部分に隔離されている。混合による容積変化や容器内の圧力変化はガラス容器の側管部の空間層で調節するようになっている。混合は側管を軸にして回転することにより行われる。彼等はこの熱量計を用いて四塩化炭素+ベンゼン系の混合熱を測定誤差約0.3%以内で測定した。四塩化炭素が水銀と反応することが判明する迄は、この系は混合熱用熱量計の性能テストの標準系として推奨されていた。

Brown らは水銀を使用しない熱量計を製作した。⁴⁵⁾ 彼らの熱量計は0.0005インチの真鍮製薄膜Cで試料を分離し、これを破ることにより混合が行われる。両端には0.003インチのベリリウム銅製の波形薄膜Pが溶接されているので、混合による容積変化に対する調節は可能である。(図10)

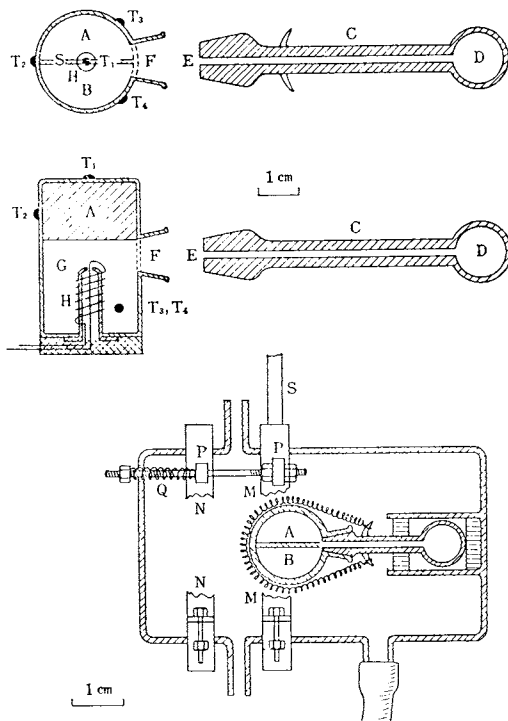


図9 McGlashanの熱量計
A, B 試料, S 隔壁, T₁, T₂, T₃, T₄ サーミスター, H ヒーター, d 圧力, 体積変化調整用空間部分

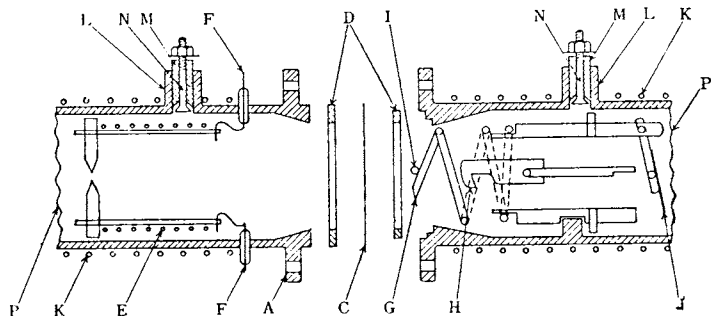
最近、金属製薄膜でなくテフロン製のものが作られている。⁴⁶⁾ これらの熱量計はパッチ式で一日一点しか測定出来ないで、種々の濃度で測定しようと思えば一系列の測定を終えるのに数週間を要する。

Van Ness は精度を落とすことなく時間の節約が可能な熱量計の製作に先駆者的役割をなした。⁴⁷⁾ 彼の熱量計は感熱体としてのサーミスターやヒーターおよび攪拌機構や第2成分注入用注射針らすべてテフロン製プラグに付け、このプラグをデュワー瓶内で可動させることにより試料がデュワー瓶内に入り混合するようになっている。

Marsh らはプラグを可動させないで、始めデュワー瓶の半分を水銀で満し、この水銀を引き抜くことにより第2成分が注入され混合するように改良した⁴⁸⁾ (図11)。Van Ness や筆者達はサーモモジュールを組み込むことにより、恒温槽とデュワ

図10 Brownの熱量計

C 隔膜, E ヒーター, G 隔膜破壊用刃, K 抵抗温度計, P 圧力, 体積変化調整用膜



一瓶内の等温条件を良くすると同時に発熱反応の場合も吸熱反応と同等の精度で測定できるように改良した。⁴⁹⁾

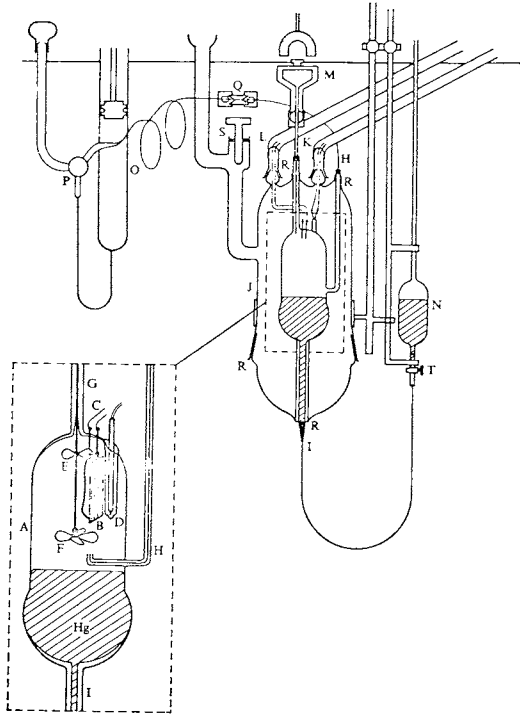


図 11 Marsh の熱量計

A 熱量計セル, B ヒーター, D サーミスター,
H 第2成分導入管, E, F 攪拌用プロペラ,
I Hg 排出管

図 12 に筆者の研究室の熱量計を示す。これは Marsh らの熱量計を改良したもので、デュワー瓶は吸熱反応の場合には攪拌熱による温度上昇をサーモモジュールで冷却し恒温槽と等温に調整する。一方、発熱反応の場合は発熱量を補償するのに充分な熱量をあらかじめサーモモジュールによって取り去る。しかし、この状態ではデュワー瓶の温度は低下するのでヒーターに電流を流し、恒温槽の温度と見掛け上等しくして置く。水銀を取り出すに従い第2成分がデュワー瓶に入って混合が始まり温度変化が生じる。この温度変化を常に零にするように、吸熱の場合はヒーターに電流を流し、発熱の場合は電流を切るのである。実際の操作は混合の開始と同時に電流を流すか、または切るかして生じた温度差に追従して加える第2成分の滴下流量を加減する。この操作によりヒーターに流れる電流の過渡現象を少なくしている。試料 A を第2成分 B で任意の回数かけて等容積になるまで希釈する。次に試料 A, B を交換し、今度は第2成分 B をデュワー瓶に入れ試料 B で同様の操作で希釈する。したがっ

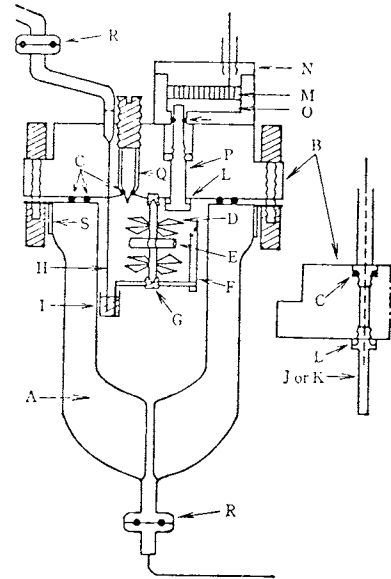
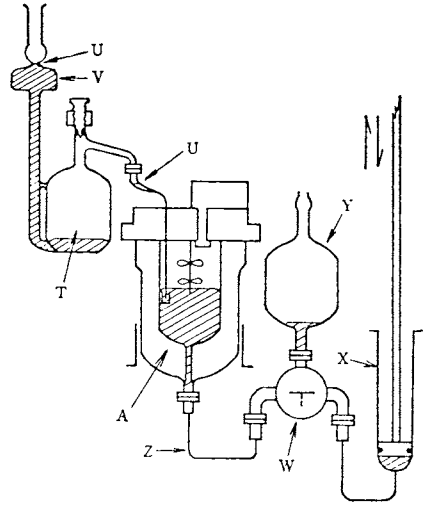


図 12 筆者の研究室の熱量計

A 熱量計セル, E 攪拌用磁石, J, K ヒーター及びサーミスター用真鍮管, M 冷却用サーモモジュール, T 第2成分用容器
斜線の部分は Hg が入っている。

って2回の仕込みにより全濃度を任意の回数(例えば20~30回)かけて混合熱を測定できる。この種の熱量計でも熱平衡にするのにかなりの時間浪費している。熱量計が常に恒温槽の中で熱平衡しており、いつでも測定しようとする時に試料を熱量計に入れ測定できれば、熱平衡になるまでの待時間が必要なく便利である。このような目的に適している熱量計としてフロー形のものがあ

Wadso⁵⁰らは原理的には双子形伝導タイプでPN半導体を感熱体とする熱量計を製作した。⁵⁰⁾ この熱量計はPN半導体をπ型に直列に配したサーモパイル2枚の間に金製の導入管2本と導出管1本が渦巻状に巻かれてサンドイッチ状に接着され、アルミ製ヒートシンクにはりつけて

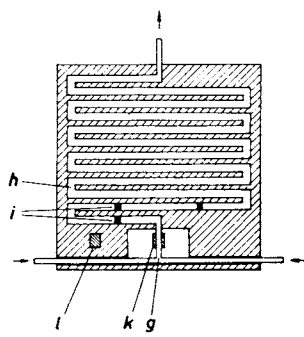


図 13 Wadso⁵⁰のフロー形熱量計
g 混合場所, k ヒーター
斜線部分に感熱体としてのサーモパイルが張り付けてある。

ある。PN半導体の温度係数の大きいことを利用して熱量計の感熱体に用いたのは、天谷らの熱量計⁵¹⁾が最初であろう。フロー形の熱量計を用いる場合、試料が一定速度で2本の導入管を流れ、導入管と導出管の接合点で混合が生じ、一定濃度の溶液となり導出管から排出されるので、熱量計から溶液が単位時間当り持ち去る熱は一定である。したがって、混合による温度変化は基線の移行としてあらわれるので、基準熱量を供給する際に混合時と同一流速で溶液を流し、単位時間当り一定量の電力を供給する必要がある。しかし、供給時間は測定する必要がない。

Gilli⁵²⁾らは図14のような感熱体としてPN半導体の代りに約2000対の銅コンスタンタンからなる熱電対を用いている。⁵²⁾

またMcGlashan⁵³⁾らは4対の銅コンスタンタン熱電対からなる2.5cm³の容量をもつテフロン製のフロー形熱量計を製作し、IUPACが混合熱用熱量計の性能テストの標準系として推奨しているn-ヘキサン+シクロヘキサン系の混合熱を測定している。⁵³⁾ これらの熱量計はサーモパイルを感熱体にしていてため応答速度が比較的遅く、混合後定常状態になるのに時間がかかる欠点がある。

Picker⁵⁴⁾らは上記の欠点を改良するために、サーミスターを感熱体にすると同時にヒートシンクとして測定試料の流れの方向と逆向きに一定温度の流体を一定速度で流して、試料セルで生じた熱的变化を素早く持ち去るようにして応答速度を早くしている。⁵⁴⁾ 更にサーミスターで試料の温度を直接測るのでなく試料の温度変化を一度流体に吸収し、その流体の温度を測定している。(本誌, vol.4, トピックス, 参照)

フロー形の熱量計で最大の問題点は如何にして一定速度で試料を流すかということである。田中⁵⁵⁾らはシリンジ形の定速ポンプを自作し、Wadso⁵⁰が開発製品化したLKB

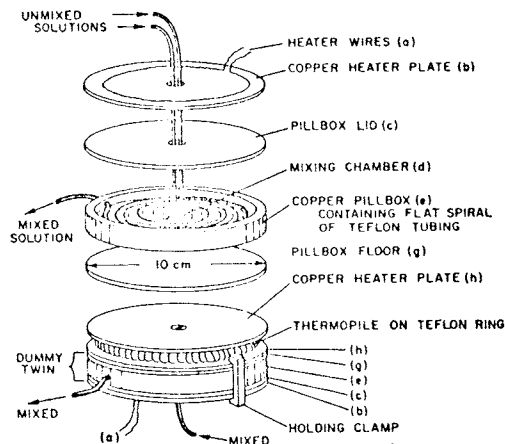


図 14 Gilliのフロー形熱量計
混合及び参照用セルの構造

社製熱量計を用いてn-ヘキサン+シクロヘキサン、ベンゼン+シクロヘキサン、四塩化炭素+ベンゼン系の混合熱を測定し、batch形や希釈形の熱量計と同等の精度が得られることを確めた。⁵⁵⁾ フロー形の熱量計のもう一つの問題点は他の熱量計にも言えることであるが攪拌機構をもたないので、特に完全混合の如何が問題になる。したがって、種々流速を変えて完全混合をしていることを確認する必要がある。

混合熱の測定結果については測定者によってかなりのばらつきがあったので、McGlashanは熱量計の性能テストに対する標準系となる溶液系を捜し標準値を定めることを提案し、世界各国で種々の系について測定が行われ、検討された結果、IUPACは混合熱用熱量計の性能テストの標準系としn-ヘキサン+シクロヘキサン系を推奨した。⁵⁶⁾ そして、McGlashanはこの系の298.15Kでの混合熱が次式で表わされることを提案した。⁵³⁾

$$H^R/\text{J mol}^{-1} = x(1-x)\{866.10 - 249.4(1-2x) + 97.0(1-2x)^2 - 31.8(1-2x)^3\} \quad (19)$$

ここで、xはシクロヘキサンのモル分率である。したがって、これからは混合熱を測定する場合は使用する熱量計の確度をたしかめるため、まづn-ヘキサン+シクロヘキサン系の298.15Kで混合熱を測定する必要がある。この系を用いる場合に問題になるのはn-ヘキサンの純度である。特に我国では市販品の純度が悪く、異性体の存在もあり精製がむづかしい。(19)式の結果はPhillipsのResearch gradeの試料が使われたので、できれば同じ試料でもって検定がなされる必要がある。

4. まとめ

溶液の熱的性質を調べる上で混合熱の測定が非常に重

要であることを第2章で述べ、第3章では実際混合熱の測定に使用されている種々の形の熱量計について概説した。

最近の測定技術の進歩により混合熱の精度も格段に進歩しているが、今後ますますその精度は向上するであろう。その結果を用いて理論的な取扱いとの一致が比較検討され、溶液の熱的性質がもっとはっきりすることが期待される。そのためには混合熱の測定のみでなく、あらゆる他の測定手段(例えば、蒸気圧、混合による容積変化、熱容量変化からの測定)を用い総合的に調べる必要がある。例えば、現在無極性溶液の熱的性質をもっともよく説明できる取扱いの一つである Flory の新しい理論に於いても X_{12} はパラメーターであり、理論的に求めた値とは一致しない。また上述のデカリン+シクロヘキサン系のように X_{12} を濃度に対して一定とすると実測値を定量的に説明できない。更に自由エネルギーの実測値を説明するのにもう1つのパラメーターを入れねばならない。私見であるが溶液内の分子間相互作用と重要な関係をもつ物理量である熱容量に関する知見が得られれば溶液の性質はもっと理解しやすくなるだろうと考えている。しかし、現在では溶液の熱容量、特に非電解質溶液のそれは皆無に等しいといってもよいぐらいである。我々の研究室を含め数ヶ所の研究グループで溶液の熱容量の測定に着手している³⁷⁾ので今後この方面のデータが集積され溶液の熱的研究は飛躍的に進歩すると期待される。

本稿を草するにあたり種々の有益な御助言をいただいた大阪市立大学理学部藤代亮一教授に厚く感謝します。

参 考 文 献

- 1) J.D. van der Waals, Z. physik. Chem. 5, 133 (1890).
- 2) K.L. Wolf, H. Pahlke, K. Wehage, Z. physik. Chem. 28, 1 (1935).
- 3) H. Hirobe, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo 1, 155 (1925).
- 4) P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij, J. Am. Chem. Soc. 86, 3504, 3515 (1964).
- 5) T.W. Leland, J.S. Rowlinson, G.A. Sather, Trans. Faraday Soc. 64, 1447 (1968).
- 6) N.S. Snider, T.M. Herrington, J. Chem. Phys. 47, 2248 (1967).
- 7) R.L. Scott, D.H. van Konynenburg, Discussion Faraday Soc. 49, 87 (1970).
- 8) K.N. Marsh, M.L. McGlashan, Trans. Faraday Soc. 66, 2453 (1970).
- 9) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 87, 1833 (1965).
- 10) T.W. Leland, J.S. Rowlinson, G.A. Sather, I.D. Watson, Trans. Faraday Soc. 65, 2034 (1969).
- 11) J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, R.L. Scott, "Regular and Related Solutions", van Nostrand-Reinhold Co., N.Y. (1970).
- 12) J.M. Sturtvant, P.A. Lyons, J. Chem. Thermodyn. 1, 201 (1969).
- 13) T. Boublik, V.T. Lam, S. Murakami, G.C. Benson, J. Phys. Chem. 73, 2356 (1969).
- 14) J. Polák, S. Murakami, V.T. Lam, G.C. Benson, T. Chem. Eng. Data 15, 323 (1970).
- 15) R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, I & E C Fundamentals 3, 1, (1964).
- 16) 村上幸夫, 田中礼二, 藤代亮一, 第7回熱測定討論会, 名古屋(1971).
- 17) E.A. Guggenheim, "Mixtures", Oxford, London (1952).
- 18) J.A. Barker, J. Chem. Phys. 20, 1526 (1952).
- 19) H.V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewicz, J. chim. phys. 68, 922, 935 (1971).
- 20) B.J. Skillerne de Bristowe, D. Stubbley, J. Chem. Thermodyn. 6, 581 (1974), I.D. Watson, R.J. Knight, I.R. McKinnon, A.G. Williamson, Trans. Faraday Soc. 64, 1763 (1968), R.W. Kershaw, G.N. Malcom, Trans. Faraday Soc. 64, 323 (1968), V.T. Lam, S. Murakami, G.C. Benson, J. Chem. Thermodyn. 2, 17 (1970), G.C. Benson, S. Murakami, D.E.G. Jones, J. Chem. Thermodyn. 3, 719 (1971).
- 21) S. Murakami, G.C. Benson, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 74 (1973).
- 22) H.V. Kehiaian, J. chim. phys. 68, 935 (1971).
- 23) A.S. Kertes, F. Grauer, J. Phys. Chem. 77, 3107 (1973).
- 24) J-P. E. Grolier, K. Sosnkowska-Kehiaian, H.V. Kehiaian, J. chim. phys. 70, 367 (1973).
- 25) I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland Publ. Co., Amsterdam, (1957).
- 26) a. R.L. Scott, D.V. Fenby, Ann. Rev. Phys. Chem. 20, 111 (1969).
b. D. Patterson, G. Delmas, Discussion Faraday Soc. 66, 321 (1970).
- 27) K.N. Marsh, M.L. McGlashan, C. Warr, Trans. Faraday Soc. 66, 1453 (1970).
- 28) a. P.J. Flory, A. Abe, J. Am. Chem. Soc. 86, 3563 (1964).
b) R.A. Orwoll, P.J. Flory, *ibid* 89, 6822 (1967)
c) S. Murakami, V.T. Lam, G.C. Benson, J. Chem. Thermodyn. 1, 397 (1969), *ibid*, 2, 17 (1970).
G. Delmas, S. Turrell, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 572 (1974).
- 29) G.C. Benson, S. Murakami, V. T. Lam, Jaswant Singh, Can. T. Chem. 48, 211 (1970).
- 30) J. Winnick, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, 209 (1972), *ibid*, 12, 203 (1973).
- 31) 村上幸夫, 藤代亮一, 第 1 回中化連 名古屋 (1973), 田村勝利, 村上幸夫, 藤代亮一, 第 10 回熱測定討論会, 東京 (1974).
G. Delmas, S. Turrell, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 572 (1974).
- 32) L.G. Hepler, D.V. Fenby, T. Chem. Thermodyn. 5, 471 (1973).
- 33) N.F. Pasco, D.V. Fenby, L.G. Hepler, Can. J. Chem. 52, 2139 (1974).
- 34) G. Briegleb, "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe" Springer, Berlin, (1961), R.S. Mulliken, W.B. Person, Ann. Rev. Phys. Chem. 13, 107 (1962).

- 35) M.L. McGlashan, D. Stubble, H. Watts, J. Chem. Soc. 1969A, 673.
- 36) R. Tanaka, S. Murakami, R. Fujishiro, J. Chem. Thermodyn. 6, 209 (1974).
- 37) L. Lamberts, F. Zeegers-Huyskens, J. chim. phys. 1963, 439, J.J. Christensen, J. Ruckman, D.J. Eatough, R.M. Izatt, Thermochim. Acta 3, 203, 219, 233 (1972), E.M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T.S.S.R. Murty, T.M. Gorie, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 92, 2365 (1970).
- 38) T.F. Bolles, R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 87, 5015 (1965).
- 39) D.V. Fenky, L.G. Hepler, Ann. Rev. Chem. Soc. 13, 193 (1974).
- 40) S.J. Gill, M. Downing, G.F. Sheats, Biochemistry 6, 272 (1967).
- 41) S. Sunner, I. Wadsö, Acta Chem. Scand. 13, 97 (1959), Science Tools 13, 1 (1966).
- 42) J.J. Christensen, R.M. Izatt, L.D. Hansen, Rev. Sci. Instr. 36, 779 (1965).
- 43) M.L. McGlashan, "Experimental Thermochemistry" vol 2, chap. 15, Interscience Publ. N.Y. (1962). B.D. Smith, J. Chem. Eng. Data 19, 129 (1974).
- 44) M.L. McGlashan, T.A. Larkin, J. Chem. Soc. 1961, 3425.
- 45) I. Brown, W. Fock, Aust. J. Chem. 14, 387 (1961).
- 46) T.J.V. Findlay, P.T. Kavanagh, J. Chem. Thermodyn. 6, 367 (1964).
- 47) H.C. van Ness, A.I. Ch. E. J. 7, 190 (1961).
- 48) R.H. Stokes, K.N. Marsh, R.P. Tomlins, J. Chem. Thermodyn. 1, 211 (1969).
- 49) D.R. Winterhalter, H.C. van Ness, J. Chem. Eng. Data 11, 189 (1966). S. Murakami, G.C. Benson, J. Chem. Thermodyn. 1, 559 (1969). R. Tanaka, S. Murakami, R. Fujishiro, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 2107 (1972).
- 50) P. Monk, I. Wadsö, Acta. Chem. Scand. 22, 1842 (1968).
- 51) 天谷和夫, 萩原清一, 第1回熱測定討論会, 大阪 (1965).
- 52) P.R. Stoesser, S.J. Gill, Rev. Sci. Instr. 38, 422 (1967), S.J. Gill, Y. Chen, Rev. Sci. Instr. 43, 774 (1973).
- 53) M.L. McGlashan, H.F. Stoeckli, J. Chem. Thermodyn. 1, 589 (1969).
- 54) P. Picker, C. Jolicœur, J. E. Desnoyers, J. Chem. Thermodyn. 1, 469 (1969).
- 55) R. Tanaka, P.J. Darcy, G.C. Benson, J. Chem. Thermodyn. in press (私信).
- 56) IUPAC Commission on Thermodynamics and Thermochemistry, Bull. Thermodyn. Thermochem. 13 507 (1970).
- 57) E. Rajagopal, S.V. Subrahmanyam, J. Chem. Thermodyn. 6, 873 (1974). J.P.E. Grolier, G.C. Benson, P. Picker, J. Chem. Eng. Data, in press (私信)
中村照雄, 村上幸夫, 藤代亮一, 第10回熱測定討論会, 東京 (1974).

書評

熱分析

神戸博太郎編,
50年5月発行

定価3,200円, A5判, 344頁
発行所: 講談社

熱分析に関する本格的な専門書としては、本書がわが国で最初のものといえよう。本書は神戸博太郎教授をはじめ、14名に及ぶ専門家によって分担執筆され、サイズとしても350ページあまりの、手頃のものである。

内容は、基礎篇と応用篇とに大別されていて、基礎篇では、熱分析の原理と方法の紹介のほか、「熱分析の定量化」と「速度論的解析」と題する章がそれぞれ設けられ、熱分析の当面の問題と将来の可能性が要領よくまとめられているのが目を引く。また、外国製品を含めて市販されている各社の熱分析装置のうち、国内で入手しやすいものについて、仕様やその特徴などを紹介した章も特にこれから熱分析に実際に携わろうとしている読者には親切である。このように、全体の約1/3を占める基礎篇は、熱分析の最新の状況を知る、という意味で恰好の入門書であるばかりでなく、第一線の研究者にとっても数多くの有用な示唆に富むもので、一読に値する内容を持っている。

応用篇では、「無機材料への応用」、「有機材料への応用」、「工業化学的応用」の3章に分けられていて、

DTA, DSC…の如き測定手法で分けられていない点がこの本の特徴であろう。各章の内容は、さらに金属・鉱物・無機工業材料・繊維・プラスチック・ゴム・有機工業材料(油脂など)・生体高分子など、対象とする物質ごとの節に分けられていて、それぞれ、具体的な物質について、熱分析のさまざまな手法による総合的な解析例が述べられている。このあたりに類書(たとえばよく知られたWendlandtの著書(邦訳:「熱的分析法」産業図書刊)と対比して、測定機器よりも測定対象の熱現象の理解を重視する本書の立場が明確であるように思われる。

また、応用篇の各章のはじめに、総論がつけられているが、たとえば無機物では各種の転移現象とその測定上の注意が述べられ、また有機物の章では、純度決定の手法や、トビックスとして液晶などを含めた柔軟性結晶の相変化などの問題がとりあげられている。

このように、この書は、単に「熱分析法」の技術をまとめただけではなく、熱分析のカバーする広い分野について視野を広めるためにも有用であり、初心者・専門家を問わず、一冊を座右におかれることをおすすめしたい。
(高橋 洋一)