

蒸発熱の直接測定

草野 一 仁*

1. はじめに

工業的に反応設計を行なうにあたっては、関与する成分の熱力学的特性が重要な設計因子となることは、いまさら論ずるまでもないことであるが、中でも精留、脱溶媒等の単位操作や、気相と液相とを含む系について反応の設計を行なう場合は、関与する成分の蒸発エンタルピー (ΔH_v) を知ることが不可欠となる。このような目的のためには、広い温度範囲にわたる ΔH_v の値がわかっていることが望ましいが、これを実測することは比較的困難かつ複雑な作業を要するので、一般にはさらに測定の容易な P-V-T 関係を用い、これから Clapayron の式、あるいはその修正式を用いて算出した値を使うことが多い。しかしこの計算を行なうにあたっては、計算の過程にいくつかの仮定を設けることになるので、得られた値の確度ならびに精度という観点からすれば、直接熱量計で測定した値の方が信頼度が高いといわれている。

化合物の熱力学特性に関する数値は、いろいろの定数表にまとめられているが、そのとき基準としてとられているのは通例 298.15K, 101325 Nm^{-2} という標準状態における値である。したがってたとえば、ある化合物の生成エンタルピーは、それが標準状態において液体、または固体であれば、その状態における値として与えられている。しかし、このようにして与えられた生成エンタルピーには、当然のことながら分子間の相互作用による項も含まれていることになる。したがって分子自身に注目して、その分子の安定化エネルギーやひずみエネルギー、あるいは溶解に伴う溶媒和現象などを論ずるような場合には、分子間に相互作用のない理想気体状態を基準状態として採用する方が都合がよい。化合物の液体、または固体状態における標準生成エンタルピー ΔH_f° と、理想気体状態におけるそれとは、次の関係で結ばれる。

$$\Delta H_f^\circ(\text{ideal gas}) = \Delta H_f^\circ + \Delta H_v^\circ$$

ここで ΔH_v° は標準蒸発 (または昇華) エンタルピーであって、液体 (または固体) (標準状態) \rightarrow 気体 (標準状態) という変化が、ある一定の温度 T で起るときのエンタルピー変化である。

このようなわけで、各種の化合物についての蒸発エンタルピーの値を知ることが望まれるのである。

2. 蒸発熱の測定原理

蒸発熱の測定は原理的には極めて簡単で、要は液体が蒸発するときに必要な熱エネルギーの量と、蒸発した液体の質量の二つが測定されれば、これから直ちに計算することができる。このとき液体の蒸発は、一般にはその飽和蒸気圧のもとで等温的に行なわれるのが常であるが、測定温度において蒸気圧が著しく低い ($P \leq 0.5 \text{ torr}^{**}$) 液体や、固体の昇華熱を測定するような場合は、真空中に蒸発させることもある。蒸発に要するエネルギーは、一般には電気エネルギーの形で供給される。

測定値の精度があまり要求されないときや、混合物の蒸発熱を手軽に知りたいときは、試料を大気圧下で自然に蒸発させることもある。そしてこのようなときは、必ずしも等温的に蒸発を行なわせるのではなくて、蒸発に基ずく温度降下をそのまま熱量変化に換算することも行なわれる。

一般の熱量測定においては、試料はその全量を測定に用いることが多いから、試料の質量の測定は比較的楽であるが、蒸発熱測定において蒸発した試料の量は、蒸発前後の液体、または固体の質量の差から求めるか、あるいは気相に移行した試料の質量を測定するかして求めるのが常である。そしてこの質量測定には意外な困難さを伴うことが多く、これが精度ならびに確度を低下させる原因となることがある。

3. 蒸発熱 (昇華熱) 測定装置と測定方法

3.1 常圧沸点における蒸発熱

Mathews とその共同研究者^{1,2)} は常圧における沸点が 310 ~ 490K の範囲にある液体の蒸発熱を測定した。彼らの用いた装置は Brown³⁾ や Smith⁴⁾ のものゝ改良型であるが、最終的に改良された装置図を図 1 に示す。図中 E が熱量計の本体で、その下部に白金線のヒーター I、上方に小さな蒸気噴出孔 D があって、その全体を細い針金 C で天秤の腕に吊すようになっている。本体はバイレツ

* 宮崎大学工学部：宮崎市西丸山町
Kuzuhito Kusano: Faculty of Engineering, Miyazaki University.

** 1 torr = 133.322 Nm^{-2}

クスガラス製で、白金線ヒーターへの導線はタングステン線である。タングステン線の下端には、金と白金の合金からなる小さな球が付けてあって、GのU字管に満した水銀との接触が良くなるようにしてある。測定を行なうには、Eと下部ボイラーHの部分に被測定液を入れ、まずHで全体を加熱する。発生した蒸気はEと断熱シールドFとの間を通して上昇し、Fの上部の孔から噴出する。Fの外側を下降し、冷却器で凝縮されてボイラーにもどる。

熱量計本体を天秤に吊す針金Cは、外部シールドの上方にある細いガラス管部Bを通して上に導

かれているが、ここの部分に蒸気が凝縮したり外に出たりしないようにAからゆっくり乾燥空気を送ると共に、Bにあるヒーターで僅かに加熱する。Fは断熱シールドの役目もする。これは最初の装置では放射による熱の出入を防ぐ為に表面に銀メッキがしてあったが、その後メッキの必要のないことがわかったので、改良後の装置では銀メッキはしてない。

熱量計内部の白金線ヒーターIは、測定のためごとに、十分乾燥する必要がある。さもないと沸騰が円滑に行なわれずに過熱現象が現われると共に、白金線の抵抗値が毎回異なった値を示す。

さて、ボイラーHの加熱を続けて装置全体が熱平衡に達したのち、Gを通してIに電流を流す。それと同時に天秤でE全体の質量を測定する。10分前後蒸発を続けて、蒸発量が10～15gの一定値に達したところでIの電流を切り、熱量計に加えた電気エネルギーの量と、E中の試料の蒸発量とから蒸発熱を計算する。この装置は断熱シールドFを持ってはいるが、断熱が完全ではないので、熱量計と外界との熱の出入を、Iに電気エネルギーを供給する前後の熱量計の質量変化から求めて補正を加える。

3.2 熱容量測定用熱量計による方法

液体、または気体の熱容量測定の熱量計は、蒸発した試料の質量を測定する装置を付け加えれば、そのまま直

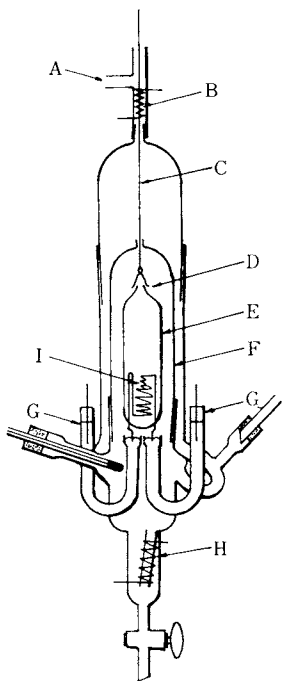


図1 Mathews らの蒸発熱熱量計²⁾

ちに蒸発熱熱量計として使うことができる。Giauque⁵⁾や Aston⁶⁾らは固体熱容量測定に使う熱量計に若干の改良を加え、さらにガス導入管、圧力計を取り付けて液体の熱容量を測ると共に蒸発熱を測定した。詳細については原報または関らの解説⁷⁾を参照されたい。

Keyes, Beattie ら⁸⁾の熱量計の主要部も Giauque, Aston らのそれとほぼ同様であるが、ただ酸化した蒸気が十分に熱量計と熱平衡になるよう内径 0.5mm 長さ 4.5m の銀製の管を通ったのち熱量計外に出るようにしてある。

蒸発した試料の量の測定には、いろいろな方法が用いられている。しかしその大部分は、熱量計中の試料の蒸発量を直接測るのではなく、熱量計外に出た試料を集めてその量を測定する。まず第1は、熱量計外に出た蒸気を気体状態で集めてその体積を測る方法^{5,9)}であるが、最近ではあまり用いられていないようである。第2は、蒸気を容積既知の容器中に凝縮させて、その体積から蒸発量を知ろうとするものである。この場合、受器の温度は熱量計のそれより当然低く保たなければならないが、その温度は熱量計やガス導管系の構造によって左右される。しかしいずれにしても、熱量計内部で起る液体の蒸発は静かにかつ定期的であって、十分断熱条件を満足するようにしなければならない。このような方法は Keyes によって始められたが、その後、現在に至るまで多くの研究者によって用いられている^{10~21)}。第3は凝縮させた液体の質量を直接測定する方法で、室温で蒸気圧の高い液体の場合にはポンプの中に^{14,22)} そうでないときはガラスアンプル中に²³⁾ 蒸気を凝縮させる。第4は、発生した蒸気を化学的に吸収させる方法で、Giauque²⁴⁾らは塩化水素の蒸発熱測定に際して、蒸気を30%水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ、その質量増加から蒸発量を求めた。第5に、発生した蒸気を適当な吸着剤に吸着させる方法があるが、これは蒸発を行なわせるに際してキャリアーガスを通ずるようなときに有効である。^{25,26)}

熱量計としては、液体熱容量測定用のものでなく、蒸気の熱容量を測定する為のフロー型熱量計もまた蒸発熱測定に使うことができる。この型のものは最初 Pitzer¹⁹⁾が製作し、その後 Waddington ら^{20,27~29)}、Lees ら³⁰⁾によって改良され、最近も使われているが、¹⁴⁾ そのうち Lees らの装置を図2に示す。測定の方法は Waddington らのそれと全く同様であるから、詳細は原報^{29,30)}または関らの解説³¹⁾を参照していただきたい。図2について簡単な説明を加えると、図2(A)の右側Bの部分が蒸発器、左側Cが熱量計の部分で、共に真空ジャケットに入れてある。蒸発器中のH1はガラスで保護したニクロム線で、ガラスの外側にはカーボランダム粉末をつ

蒸発熱の直接測定

けて突沸を防ぐ。発生した蒸気の温度はバッフル K のすぐ上にある熱電対で測る。恒温槽の温度は被測定液の温度より 0.1K だけ高くしておく。図 2 (A) の左側 C の部分は、蒸気の熱容量測定のための熱量計であるから、ここでは説明を省略する。

蒸発熱を測定するには H1 のヒーターに一定電流を通じ、定常的に蒸発が起るように調節する。定常状態を確認するには、まず図 2 (B) の三方コック E を X の方に通じ、蒸気は V から X を通って F2 で凝縮され M にもどるようにしておく。M の液面は蒸発器内の液面よりいくぶん高いが、その高さが一定であれば定常状態にあることになる。定常状態になったら E の三方コックを W の方へ開く。同時に D に貯めてあった試料をコック G1 を適当に開いて蒸発器に流し込むが、このとき M の液面が変化しないように加減する。W から引出された蒸気は、冷却器 F3 で凝縮して冷却してある受器 A にたまる。約 10 g の液が A にたまったら、E を再び X の方へ開き W を閉じる。E を W 方向に開いていた間に蒸発器に加えた電気エネルギー量と、A に凝縮した試量の質量から蒸発熱が計算されることになる。

このとき、蒸発器内の液相と気相との温度の差が、できる限り小さいことが望ましく、これが大きいと大きな誤差を惹き起すから、液相と蒸気相とに示差熱電対を入れて温度差を監視している。

蒸発器を備えた熱量計では、液相と気相の温度差は比較的小さいけれども、液体熱容量測定用熱量計のように蒸発器を持っていないものは、仮に蒸発が定常的に行なわれているように見えても、蒸発に基ずく温度低下が局部的に起って、液相内の温度の不均一を招くことがある。また液相の温度の降下につれて、蒸発した蒸気の温度も低下するから、このようなときは温度低下による補正を加えなければならない。時によってはこの補正量が 10% にも及ぶことがある⁶⁾。Sage¹⁴⁾ はこのような温度差を小さくして、液相と気相とが十分に平衡を保つよう、熱量計内部の液を外部からはげしくかきまぜる方法をとった。

298K における蒸発熱を精確に測定するために Osborne²¹⁾ によって開発された熱量計の概略を図 3 に示す。本体 C は金メッキをした真鍮製のもので、内部に熱平衡を促進するために羽根状のものを入れてある。また蒸気の出口の所には、一旦外部に出た蒸気が液滴となって熱量計中にもどらない様に、銀のガーゼがつめてある。熱量計本体は、断熱シールドを持った真空引きのできる容器に入れ、常法どおり本体と断熱シールドとの間に温度差がないようにしながら蒸発を行なわせる。図中 H はヒ-

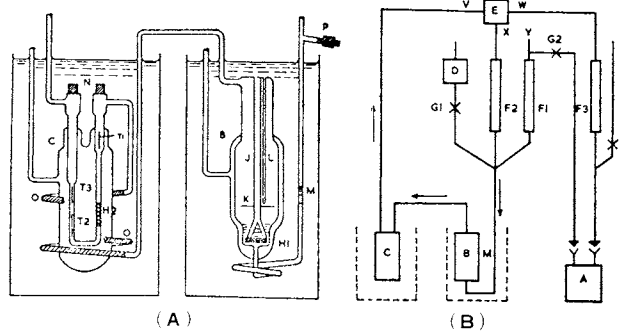


図 2 Lees らの熱量計³⁰⁾

ター、T は抵抗温度計、R は温度測定用対照ブロック、TV は絞り弁である。蒸発は適当な減圧下で行ない FC の凝縮器に集めた試料は、U のユニオンから凝縮器を取りはずして質量を測定する。

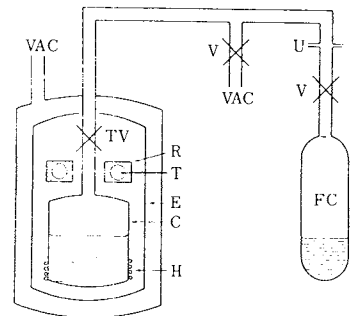


図 3 Osborne らの熱量計²¹⁾

3.3 水銀落下熱量計

精度は多少劣るが、変わった型の熱量計がある。図 4 は Coolidge³²⁾ が設計したもので、測定すべき試料は H に入れて外部から加熱する。B は冷却器であるが、その上方は大気中に開放するか、あるいは適当な圧力調節器に接続する。H で蒸発した蒸気は目盛の付いたガラス管 G、A の下端に取り付けた突出部 E、その外側にかぶさっている傘 D などをあためながら冷却器 B に至りここで液化する。液化した試料は冷却器の下端に取り付けたガラス棒 C を伝わって、A および D の外側をぬらしながら H にもどる。

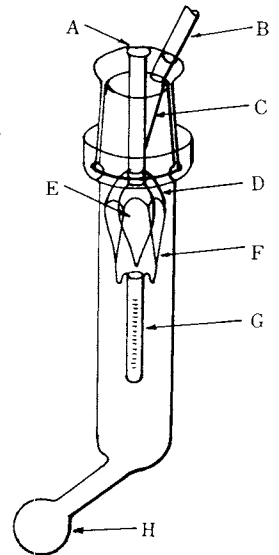


図 4 Coolidge の熱量計³²⁾

E の内部は A で外気と通じているから、蒸気の一部は E の表面で凝縮して液滴は G 中に落ちる。G はもちろん外側から蒸気で加熱されているから、定常状態になれば、

G中の液面の高さは一定になる。そこで、Aの上方の保温外套を付けたピペット中に入れておいた水銀を、管Aを通してG中に落下させる。そうするとEの温度が下って、蒸気はここで凝縮しG中に落下する。しばらくするとG中の液面の高さが再び一定になるから、その体積増加を測定する。一方そのときのE中の水銀の温度を測れば、落下前後の水銀の温度差とその質量とから、蒸気を凝縮する為に水銀が吸収した熱量がわかることになる。

3.4 DTAによる方法

塗料中の溶剤や塗布薬剤、化粧品などの中の揮発性成分の分析や試験のために、粗くてもよいから少量の試料で手早く蒸発熱を測定したいことがある。この目的のためには、既製の装置が市販されている^{33,34)}が、それらの測定原理は多少異なっている。第1の型のものは、DTAまたはDSC装置の片方の皿の上に、被測定液の一滴を置き、等温または僅かの温度上昇で自然蒸発させ、DTA曲線の面積を積分して蒸発熱を求めようとするものである。第2の方法はFarritorら³⁵⁾が始めて、Staubら³⁶⁾メトラー社のグループによって商品化されたものである。測定は多少要領よくやらねばならぬ点があるが、試料皿は普通のDTA用のものを使い、蓋は中央にマイクロソリンジの針の直径より少し大きめの孔をあけておく。試料をこの孔から注入し常法通り秤量しておく。DTA装置は最初一定時間(数分間)定温に保ち、続いて20K/minくらいの速度で温度を上昇させる。そして蒸発熱を測定しようとする温度に達したならば、再び定温に保って蒸発を完了させる。このようにして得られたDTA曲線は、たとえば図5(A)のようになる。つぎに、同じ試料皿を使って、試料の量を前回より多く取って、前回と同じ温度プログラムでDTA曲線を描かせる。図に見えるように、昇温期間中は吸熱量は大きいピークを示すが、後期の定温期間中は、蒸発速度が一定、したがって吸熱速度が一定となる部分が存在する。第2回の試料は、この後期の吸熱速度一定の部分に比べて十分大きくなるように取るのである。この領域においては、吸熱速度は試料の採取量に関係しないから、前後2回のDTA曲線を重ね合わせれば、図5(B)に示すようになって、斜線を引いた部分が、二回の試料の質量差に比例することになる。このようにして300~450Kの間で蒸気圧が10~760torrの範囲にある試料の蒸発熱が±2%の誤差範囲内で測定できる。

3.5 キャリヤーガスを通じて試料を蒸発させる方法

試料を蒸発させるためにキャリヤーガスを使う方法はCoonら²⁶⁾によって始められ、その後草野²⁷⁾、Wadsö^{37,38)}らがこの方法を用いた。図6および図7にそれぞれ後者

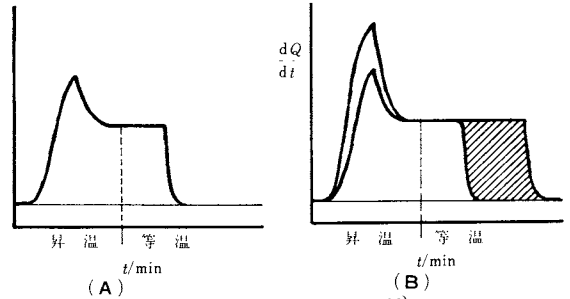


図5 蒸発のDTA曲線³⁶⁾

らが用いた最初の型のもを示す。図6のものは、内容積約100cm³のデュワービンからなり、この中に約60cm³の試料を入れる。デュワービンの内部にはヒーター、示差熱電対、キャリアーガスの導入管および排出管が付けてあって、熱量計全体は所定温度の恒温槽に入れる。熱量計が熱平衡にな

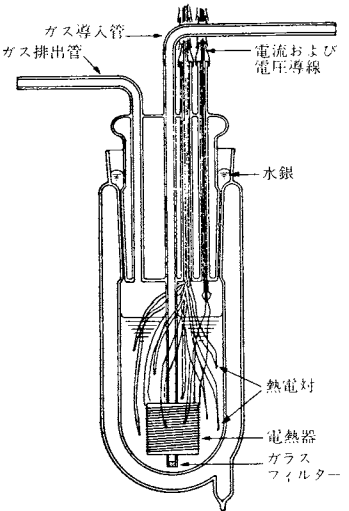


図6 キャリヤーガス流通型蒸発熱熱量計1²⁷⁾

ったところで、ヒーターに電流を通じ、同時にキャリヤーガスを流して、試料の温度が変わないようにキャリヤーガスにかかる背圧を加減する。試料の蒸発量は、キャリヤーガスによって運ばれた試料をシリカゲルをつめた吸着管に採取して、その質量増加から定める。このとき、熱量計が定常になるまでは、キャリヤーガスはダミー吸着管側へ流しておき、正吸着管に切替えたときからの電気エネルギーを測定する。この方法で0.1%以内の誤差で蒸発熱を測定することができるが、試料を多量に要するという欠点がある。

図7はこの欠点を改良したもので、試料の毎回の使用量が200mg程度である。測定に要する試料の量がこのように少なく、また前述のDTA法にくらべてはるかに精度の高いということは、最近Sunner³⁹⁾が指摘したように極めて重要である。この熱量計は当初からこの考え方のもとに開発が進められてきたが、その改良型はLKB社から8700系列の精密熱量計システムの一部として販売されている。

同じキャリヤーガス通過型のもでも、この熱量計が図6のそれと著しく異なる点は、減圧したキャリヤーガ

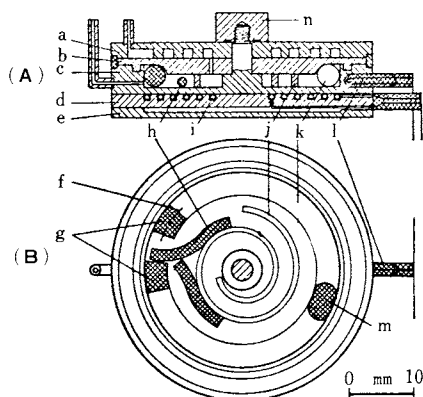


図7 キャリヤーガス流通型蒸発熱熱量計³⁷⁾

スを通ずる点にある。そしてその構造はおよそ次のとおりである。まず試料はこれをテフロン管(4mmφ)で作ったアンプルkのmとfとの間に入れる。kにはシリコンゴムのフタgがしてあるが、その片方には0.3mmφのテフロン管が取り付けられている。mはアンプル中に挿入した銀毛で、mと下側のgとの間には空気(窒素)が残っている。iはヒーター、lはサーミスターである。さて、キャリアーガスは熱量計の左端についている毛細管から導入されるが、ここに達する前に一旦毛細管の絞り弁でガス流を絞ってある。キャリアーガスの出口は、導入管の右側、熱量計の上面に取り付けた管であるが、この管は圧力調節弁を通して真空ポンプへとつながる。

熱量計は二重になった真鍮円筒に入れて恒温槽につける。熱平衡に達したところで、ヒーターに電流を通じると同時に系内を減圧にする、そうすればアンプルに入っていた試料は、kの下半分に入っていた空気の為にfから押出されてガラスファイバーhにしみ込むと同時に蒸発が始まる。発生した蒸気はキャリアーガスに伴われて螺旋状の隙間を通して排出孔から外部に逃れる。熱量計の温度は、ヒーターの加熱電流を一定に保っているため、キャリアーガスの減圧の度合いを加減しながら一定に保つようにする。

この熱量計は構造からもわかるように、測定の度毎に熱量計を分解して試料を詰めかえる必要があった。そこでWadsöはさらにこれを改良して、熱量計の底部に蒸発室を設け、試料は注射器で直接ここに入れられるようにした。⁴⁰⁾筆者らの研究室で現在稼動しているのもこの型のもので、その断面を図8に示す。キャリアーガスはあらかじめキャピラリーで絞られたのちaから入ってくるが、トラップbを通してcで試料と接触してこれを蒸発させd-e-f-gと通ってhから外に排出される。蒸発させる試料の量は30~200mg程度であるが、それは蒸

発前後の熱量計の全質量の差から求める。この熱量計では常圧における沸点が、305~485Kの試料について0.1%以上の確度で蒸発熱を測定することができる^{40,41)}が、それ以外の範囲では系統誤差が大きくなる。なお、詳細は中瀬の総説⁴²⁾を参照されたい。

3.6 少量試料用真空蒸発型熱量計

試料を真空中、あるいはもっと厳密な言い方をすれば試料の液相と気相のみを含む所で蒸発を行なわせて蒸発熱を測定する方法は、液体の熱容量を測定する熱量計でも行なわれてきたところであるが、約1g程度の試料を用いて測る方法がPolak, Bensonら⁴³⁾によって開発された。装置の概略を図9(A),(B)に示す。熱量計本体は厚さ15mmの真鍮製円板Nとその蓋Mとからなっており、Nには熱接触を良くするために3mmφの孔を52個あけて

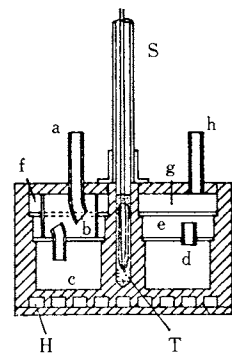
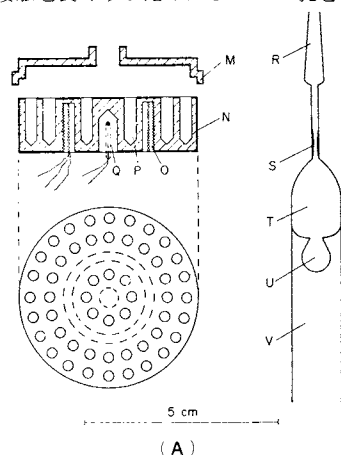
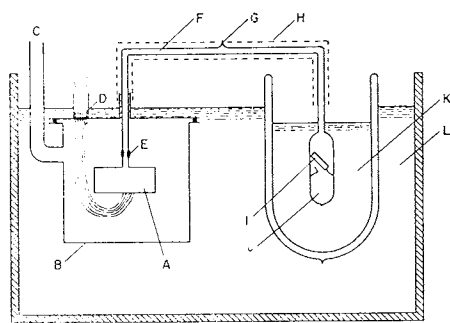


図8 キャリヤーガス通過改良型蒸発熱熱量計^{39,40)}



(A)



(B)

図9 A量試料用真空蒸発型熱量計⁴³⁾

ある。下方からはヒーターとサーミスターとを取り付けるようになっており、仕事が終わったところでMとNとをロウ付けする。Nの中央の孔にはコパールを介して(B)図のFのようにガラス管を接続する。図(A)の右側は試料用のアンプルで、Tの内容積は約 1 cm^3 である。アンプルはこれを秤量したのち真空系に継ぎ、試料をTの中に真空蒸留し込んでから、Sで封じ切り仕込量を測定する。このアンプルをさかさまにして、ブレーカーIを入れたのち、熱量計につけたガラス管に図(B)のように取り付ける。その後Gを真空系につないで完全に排気したのちそこで封じ切る。ガラス管部にはヒーターを巻いておく。

熱量計は潜水容器に入れて所定温度に調節した恒温槽につけるが、潜水容器は必要に応じて排気する。熱量計の温度よりアンプルの温度を少し高くしてブレーカブルジョイントを割れば、試料は全部熱量計の方に移るから、測定を始めるまでは常にこの状態に保つ。熱量計が平衡に達したら、熱量計ヒーターに電流を流し、これと同時にアンプルの側の温度を $2\sim 11\text{ K}$ だけ低くすれば、熱量計の温度を一定に保ちながら蒸発が行なわれる。さらに熱量計温度を一定にするのに電流の断続も行なう。熱慣性は約 30 s あるという。蒸発の終点は熱量計の熱応答から判断される。

この型の熱量計は、一度試料を仕込めば、任意の温度で蒸発熱を測定できるという利点がある。Polakらはアルコール類の蒸発熱を $298\sim 333\text{ K}$ の間で測定した。

3.7 低蒸気圧試料用蒸発熱熱量計

測定する試料の蒸気圧が低くなるにつれて、いろいろな原因のために蒸発熱の測定は次第に困難になってくる。その主な原因の第1は、常圧においても、また低圧においても、低蒸気圧の為に試料が蒸発し難いことであり、第2にその様な試料は一般に粘性も大きいから、蒸発の進行中に液中の温度の不均衡が起り易いことである。したがって液相と気相との間に平衡状態を保ちながら定常的に蒸発を行なわせることができにくくなる。

Morawetz⁴⁴⁾は非平衡状態で液体、または固体を高真空中に蒸発させる蒸発熱熱量計を開発して、多くの高沸点化合物の蒸発熱を測定した^{45~48)}。その後この熱量計は、本体の部分に多少の改良が加えられたが、⁴⁹⁾それはSunnerの解説³⁹⁾中の写真を見ていただきたい。図10(A)は熱量計本体、(B)は本体の支持部、(C)は装置全体の概略図である。詳細については中瀬の解説⁴²⁾を参照されたい。

図10の熱量計はいわゆるKnudsenセルの形をしており、熱量計上部に交換可能ないろいろの直径を持つ孔のある小円板を取り付けることができるようになってい

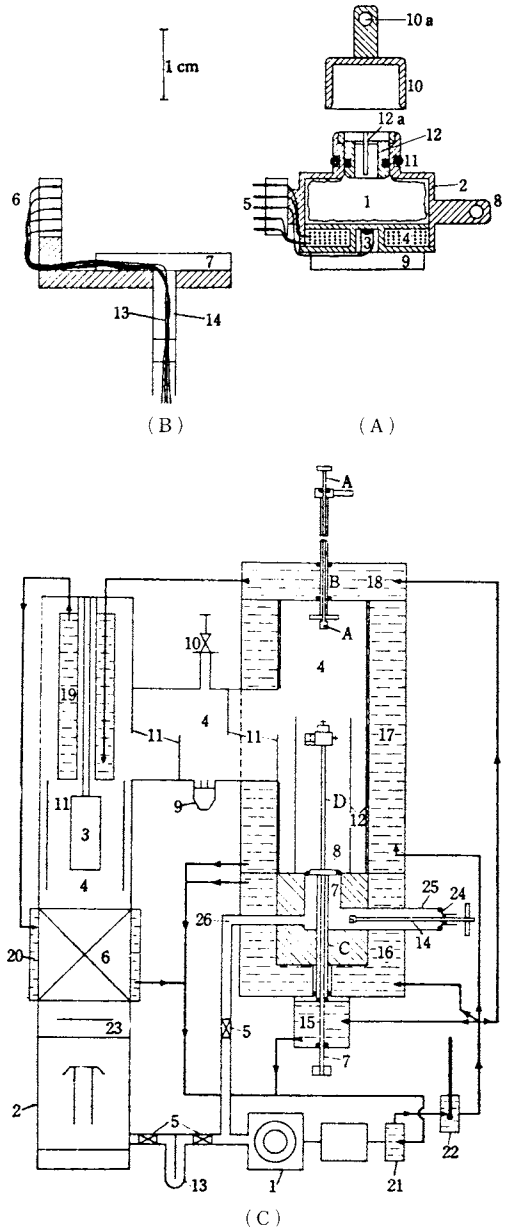


図10 低蒸気圧試料用非平衡蒸発熱熱量計⁴⁴⁾

るが、改良後のものは、極めて低蒸気圧物質の蒸発熱も測定できるように、中央の蒸発室の他にそのまわりに試料を入れる溝を持っている。したがって低蒸気圧試料の場合、小孔を通ることなしに直接高真空中に蒸発させることができる。

この熱量計で実際に測定を行なう場合、いくつかの困難に遭遇する。まず、蒸発量は蒸発前後の試料を含む熱量計全体の質量差から求めるが、質量の測定は大気中で、

蒸発は高真空下において行なわれるから、熱量計本体の表面に大気中成分の吸脱着が起り、これが質量測定の障害になる。しかし、空気中で熱量計本体の表面に吸着された物質が高真空下で脱着される量は、熱量計が高真空中に入れられていた時間に比例するという実験事実から、その時間を一定にするということで、この困難を克服している。

熱量計を Knudsen セル型として運転する場合、蒸発はセルの内部で起り、ここで生じた蒸気が小孔を通して高真空側へ流出するのであるから、気体の流れによる動的な PV 仕事の影響も考慮しなければならない。Morawetz はこのような場合に実験的に観測される蒸発熱 $\Delta H_v'$ と、液相と蒸気相とが常に平衡を保ちながら蒸発するときの蒸発熱 ΔH_v との差について考察して、⁴⁵⁾ $\delta \Delta H_v = \Delta H_v - \Delta H_v'$ が系統誤差に相当するようなふるまいをし、 $\delta \Delta H_v$ は液の飽和蒸気圧 P_0 と液表面における外圧 P_1 との関数として $\delta \Delta H_v = (1 - P_1 / P_0) RT_0$ で表わされることを示した。圧縮可能な流体の流れの場合、圧力は流体の流速に関係することを考慮していくつかの近似を加え、さらにマッハ数 Ma を導入すれば、 P_1 / P_0 は $\exp(-Ma^2/2)$ となる。

これをガスがオリフィスや円筒を流れる場合に適用すれば、液面から蒸発した蒸気が、蒸発したときの分子速度とは異なった速度で小孔を通過する場合と、蒸発したときに分子の持っている速度そのままの小孔を通過する場合、および液面と小孔との距離が近ければ、蒸発した分子が衝突することなしに 1 回で小孔を飛び出す三つの場合が考えられる。そしてこれらはマッハ数によって区分されるが、これらによる $\delta \Delta H_v$ の値は 298K において 130 ~ 1000 J/mol 程度になるという。

Calvet の微小熱量計に Knudsen セルを取り付け、蒸気圧の低い液体、または固体の蒸発熱、あるいは昇華熱を測定する方法が Malaspina ら⁵⁰⁾ によって用いられている。図 11 に Knudsen セルの部分の概略を示す。このセルは数回にわたって改良されているが、図に示したものはその中期のもの⁵¹⁾である。C は 16.9mmφ の外径を持つ長さ約 70mm の銀管で、これに Knudsen セル D を銀管の下方から挿入して、真空に耐える様に取り付ける。セルには約 290Ω の抵抗を持つカンタル線 E がヒーターとして巻き付けてあって、そのリード線は銀線 F でターミナル H と、パイプ G の下端に接続してある。外側の銀管 C には短いコパール管をロウ付けしそれをさらにパイレックス管を接続して A から真空ポンプで排気できるようになっている。Knudsen 孔はナイフエッジ型の径 0.6mm のものであって、この孔は上部のハンドルを使って石英の小球 L で閉じることができる。

実験の方法は普通の伝導双子型熱量計の場合と同じで、全く同じセル 2 個を作り、片方には試料を入れ、他方は空のままで熱量計中に挿入する。全系内を真空にしたのち G をあげてセルの孔を開ければ蒸発が始まって、記録計のフレが起るから、曲線とベースライン間の面積を求める。ついでヒーター E で較正する。

Malaspina らはこの装置を用いて金属、金属酸化物、および固体有機化合物の昇華熱、並びに蒸気圧をいろいろな温度領域で測定している^{52 ~ 56)}。

3.8 特殊な方法

Kleppa ら⁵⁷⁾ は特殊な方法を用いて MoO_3 の昇華熱を測定している。原理は至って簡単で、0.025mm 厚みの白金箔に試料粉末を包んで 3mmφ、長さ 8mm の円筒形にし、室温の所から、

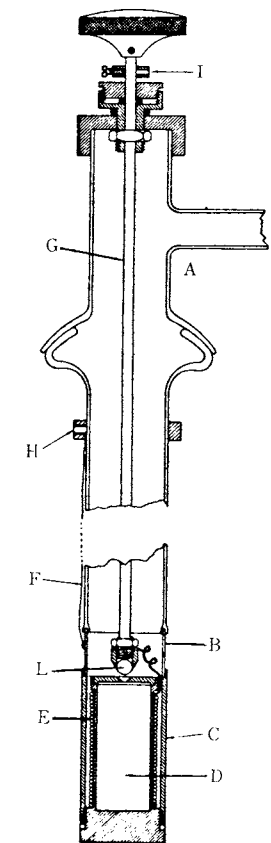


図 11 Malaspina らの Knudsen セル⁵¹⁾

ある一定の高温に保った熱量計中に落下させる。熱量計中で試料が蒸発すれば、そのときの熱量計中でおこる金過程は、定圧のもとで

$$aPt(s, T_0) + bMoO_3(s, T_0) = aPt(s, T) + bMoO_3(g, T)$$

となる。ここで T_0 は室温、 T は熱量計の温度である。一方 $aPt(s, T_0) + bMoO_3(s, T_0) = aPt(s, T) + bMoO_3(l, T)$ のエンタルピー変化は表から容易に求められるから、上の二つの式の差をとれば、これが ΔH_v になるというのである。熱量計を MoO_3 の融点 1074K より約 12 および 45 K 高い温度に設定して 2 組の測定を行なった結果、熱量計の温度が高い方が蒸発がスムーズに行なわれる為か、偏差の小さい値が得られた。

4. 実験値の標準状態への換算

以上述べてきた蒸発熱熱量計の大部分は、液体がそれと平衡にある蒸気相中に蒸発するときのエンタルピー変化を測定するものであるから、得られた実験値を標準状態における値に換算しなければならない。

ある温度 T における標準蒸発エンタルピー $\Delta H_v^\circ, T$ は、つぎのような等温変化におけるエンタルピー変化を意味する。

液体 (標準状態) → 気体 (標準状態)

温度 T における液体の標準状態は、圧力 101325Nm^{-2} の下にある純粋な液体であり、一方気体のそれは、その気体が温度 T 、圧力 101325Nm^{-2} の下にある理想気体状態をとる。この理想気体状態にある気体のエンタルピーは、同温度における圧力 0 の実在気体のそれに等しいと定義されているから、温度 T における液体の標準蒸発エンタルピーと、熱量計で測定した飽和蒸気中に蒸発したときのエンタルピーとは、次のサイクルによって関係付けられる。

$$\begin{array}{ccc} \text{液体}(T, 101325\text{Nm}^{-2}) & \xrightarrow{\Delta H_{V,T}^{\circ}} & \text{実在気体}(T, 0\text{Nm}^{-2}) \\ \downarrow \Delta H_{1,T} & & \uparrow \Delta H_{2,T} \\ \text{液体}(T, \text{飽和蒸気圧}P) & \xrightarrow{\Delta H_{V,T}} & \text{実在気体}(T, \text{飽和蒸気圧}P) \end{array}$$

$$\Delta H_{V,T}^{\circ} = \Delta H_{1,T} + \Delta H_{V,T} + \Delta H_{2,T}$$

ここで、 $\Delta H_{V,T}$ は温度 T において実験的に測定された蒸発熱である。 $\Delta H_{1,T}$ および $\Delta H_{2,T}$ は液体、および蒸気の圧力変化によるエンタルピー変化であって、それぞれ次のように表わされる。

$$\Delta H_{1,T} = \int_{101325}^P \left[-T \left(\frac{\partial V_l}{\partial T} \right)_P + V_l \right] dP$$

$$\Delta H_{2,T} = \int_P^0 \left[-T \left(\frac{\partial V_g}{\partial T} \right)_P + V_g \right] dP$$

ここで V_l 、および V_g はそれぞれ液体、および蒸気の子容である。

温度 T を普通の基準温度 298.15K ととれば、 $\Delta H_{1,T}$ を求める為の被積分項は、有機液体ではおよそ 100cm^3 程度であり、かつ圧力の影響はほとんど受けないとしてよい。もちろん P が 0 に近づく程、積分の値は大きくなるが、それでも $100\text{cm}^3 \cdot \text{atm} \approx 8\text{J}$ 程度であって、普通の有機液体の蒸発熱の値 $25 \sim 60\text{kJ/mol}$ にくらべれば無視できる程小さい。

しかし、 $\Delta H_{2,T}$ を計算する被積分関数の値は、 $10^3 \sim 10^4\text{cm}^3$ 程度であり、かつまた圧力にあまり関係しない。 $\Delta H_{2,T}$ の値は、積分の下限である飽和蒸気圧が小さければ小さい程小さくなるから、一般的に P が 10kNm^{-2} 以下であれば、 $\Delta H_{2,T}$ は $\Delta H_{V,T}$ にくらべて無視することができる。しかし、 P が大きい場合は実在気体の状態方程式を使って $\Delta H_{2,T}$ を求め、これを $\Delta H_{V,T}$ に加えなければならない。

5. おわりに

科学の進歩につれていろいろな物質の熱力学特性が重要な意味を持つことは論ずるまでもないことであるが、そのためには精度、確度のともに良い、いわゆる質のよい値が望まれる。最近では燃焼熱の測定はもちろん溶解熱

測定においても、少量の試料を使って質の良い数値が得られるようになって来た。既に述べた様に、物質の理想気体状態における生成エンタルピーや、溶液系における溶媒和現象を通じて、化合物の状態を知るためには、これらと比較し得る質の良い蒸発熱の測定値が必要となる。

質の良い測定を行なうためには、被測定物の純度が重要な因子となるが、物質の精製にあたって再結晶、精留の他、ガスクロによる分取が可能になったものの、高純度の物質を多量に用意することは時間的にも価格的にも甚だ困難な事柄に属する。

本稿では蒸発熱の直接測定装置、ならびに方法を歴史的にふりかえってみたが、文献に見られる通り、初期には毎回の測定に数 10 乃至数 100cm^3 の試料を要していた。しかるに装置と技術の進歩によって、近年は 1g 以下の試料を用いて質の良い測定を行なうようになってきた。

しかし現在では Mansson のマイクロポンプ熱量計で毎回の試料量が 10mg 程度で燃焼熱が測定できるようになった⁵⁷⁾し、低温熱容量も 300mg 以下の量で精確度を落さずに測定し得るようになった⁵⁸⁾ 蒸発熱の測定は、これらにくらべるとまだ多量の試料を要するというのが一般である。今後、測定値の質を落さずに使用する試料の微量化されることを期待したい。

文 献

- 1) J. H. Mathews: J. Am. Chem. Soc. **48**, 562 (1928)
- 2) J. J. Mathews, P. R. Fehlandt, J. Am. Chem. Soc. **53**, 3212 (1931)
- 3) J. C. Brown: J. Chem. Soc. **1903**, 987
- 4) A. C. Smith: Proc. Roy. Soc. Edinburgh **24**, 450 (1903)
- 5) W. F. Giauque, R. Wiebe: J. Am. Chem. Soc. **50**, 101 (1928)
- 6) J. A. Aston, G. H. Messerly: J. Am. Chem. Soc. **58**, 2354 (1936)
- 7) 関ら, 実験化学講座 5. 熱的測定および平衡 p. 209 (昭 33) 丸善
- 8) F. G. Keyes, J. A. Beattie: J. Am. Chem. Soc. **46**, 1753 (1924)
- 9) R. M. Kennedy, M. Sagenkahn, J. G. Aston: J. Am. Chem. Soc. **63**, 2267 (1941)
- 10) J. G. Aston, M. L. Eidinoff: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1533 (1939)
- 11) J. G. Aston, M. L. Eidinoff, W. S. Forster: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1539 (1939)
- 12) D. M. Yost, D. W. Osborne, C. S. Garner: J. Am. Chem. Soc. **63**, 3492 (1941)
- 13) J. F. Lemons, W. A. Felsing: J. Am. Chem. Soc. **65**, 46 (1943)
- 14) B. H. Sage, H. D. Evans, W. N. Lacey: Ind. Eng. Chem. **31**, 763 (1939)

蒸発熱の直接測定

- 15) J. L. Hales, J. D. Cox, E. B. Lees: Trans. Faraday Soc. **59**, 1544 (1963)
- 16) J. F. Counsell, J. L. Hales, E. B. Lees, J. F. Martin: J. Chem. Soc. (A) **1968**, 2994
- 17) J. F. Counsell, J. O. Fenwick, E. B. Lees: J. Chem. Thermodyn. **2** (1970)
- 18) J. F. Counsell, D. A. Lee, J. F. Martin: J. Chem. Soc. (A) **1971**, 313
- 19) K. S. Pitzer: J. Am. Chem. Soc. **63**, 2413 (1941)
- 20) G. Waddington, S. S. Todd, H. M. Huffman: J. Am. Chem. Soc. **69**, 22 (1947)
- 21) N. S. Osborne, D. C. Ginning: J. Res. Nat'l. Bur. Stand. **39**, 453 (1947)
- 22) J. Hisman, B. H. Sage: J. Chem. Eng. Data **9**, 223 (1966)
- 23) J. Konichèk 私信
- 24) W. F. Giauque, H. L. Johnstone: J. Am. Chem. Soc. **51**, 2300 (1929)
- 25) E. D. Coon, F. Daniels: J. Phys. Chem., **37**, 1 (1933)
- 26) 草野一仁: 日化 **79**, 614 (1958)
- 27) G. Waddington, D. Douslin: Am. Chem. Soc. **69**, 2278 (1947)
- 28) J. P. McCullough, E. W. Scott, R. E. Pennington, I. A. Hossenlopp, G. Waddington: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1818 (1953)
- 29) J. P. McCullough, D. W. Scott, R. E. Pennigton, I. A. Hossenlopp, G. Waddington: J. Am. Chem. Soc. **76**, 4791 (1954)
- 30) J. L. Halles, J. D. Cox, E. B. Lees. Trans. Faraday Soc. **59**, 1544 (1963)
- 31) 関ら: 実験化学講座 5. 熱的測定及び平衡 p. 188
- 32) A. S. Coolidge: J. Am. Chem. Soc. **52**, 1874 (1930)
- 33) SSC-620 蒸発熱熱量計. 第二精工舎
- 34) TA-2000 Modular Thermal Analysis System. Mettler
- 35) R. E. Farritor, L. C. Tao: Thermochim. Acta **1**, 297 (1970)
- 36) H. Staub, M. Schnyder: Thermochim. Acta **10**, 237 (1974)
- 37) I. Wadsö: Acta Chemica Scand. **14**, 566 (1960)
- 38) I. Wadsö: Pure Appl. Chem. **2**, 29 (1961)
- 39) S. Sunner: 熱温度測定と示差熱分析 (1974) p.13 科学技術社
- 40) I. Wadsö: Acta Chemica Scand. **20**, 536 (1966)
- 41) K. Kusano, I. Wadsö: Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 1705 (1971)
- 42) 中瀬吉昭: 熱温度測定と示差熱分析 (1968) p.77 科学技術社
- 43) J. Polak, G. C. Benson: J. Chem. Thermodyn. **3**, 235 (1973)
- 44) E. Morawetz, S. Sunner: Acta Chemica Scand. **17**, 473 (1963)
- 45) E. Morawetz: Acta Chemica Scand. **22**, 1509 (1968)
- 46) E. F. Westrum Jr., Wen Kuei Wong, E. Morawetz: J. Phys. Chem. **74**, 2542 (1970)
- 47) E. Morawetz: J. Chem. Thermodyn. **4**, 139 (1972)
- 48) E. Morawetz: J. Chem. Thermodyn. **4**, 455 (1972)
- 49) E. Morawetz: Chemica Scripta **1**, 103 (1971)
- 50) L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi: J. Chem. Thermodyn. **3**, 827 (1971)
- 51) L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi: J. Chem. Phys. **59**, 387 (1973)
- 52) L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi: Ann. di chim. **63**, 627 (1973)
- 53) G. Bardi, R. Gigli, L. Malaspina, V. Viacente: J. Chem. Eng. Data **18**, 126 (1973)
- 54) L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi: J. Chem. Thermodyn. **5**, 699 (1973)
- 55) L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi: J. Chem. Thermodyn. **5**, 845 (1973)
- 56) L. Malaspina, G. Bardi, R. Gigli: J. Chem. Thermodyn. **6**, 1053 (1974)
- 57) M. Mansson: J. Chem. Thermodyn. **5**, 721 (1973)
- 58) K. S. Sukhovei, V. F. Anishin, I. E. Paukov: Zh. Fiz. Khim. **48**, 1589 (1974)

発売中!!

JANAF 熱化学データ表 完結編 (上・下)

JANAF Thermochemical Tables (Second Edition)

本データ表は、NBSによる初版発行後、ルーズリーフによる補正・追補を重ね、今回最後の作業として6年間
にわたる大改正を行ない、**最終完結編**として再版された
もので、約1100の表から成っております。

各種物質について、熱容量、Cal・deg・mol単位に
よるエントロピー、標準状態における自由エネルギー関
数、エンタルピー、生成熱、使用定数、記号および述語、

熱力学データの評価、計算方法および化学記号による索
引、物質名による索引が収録されています。

発行所 (株)堀越研究所 A4版 上・下セット
1157頁 定価60,000円

お問合せ・お申込みは下記へ

(株)科学技術社 〒113 東京都文京区湯島1-5-31
第一金森ビル内(03-815-8163)