

文 献

1. E.W. Washburn, Editor-in-Chief, Vol. V, International Critical Tables, McGraw-Hill, New York, 1929.
2. F.R. Bichowsky and F.D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, Reinhold, New York, 1936.
3. F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine, and I. Jaffee, National Bureau of Standards Circular 500, 1952, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 20402.
4. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed., van Nostrand, New York, 1950.

5. L. Brewer and G.M. Rosenblatt, Dissociation Energies and Free Energy Functions of Gaseous Monoxides, in Advances in High Temperature Chemistry, L. Eyring, ed., 2, 1-83 (1969).
6. M.W. Chase, et al., JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1973.
7. D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey, and R.H. Schumm, National Bureau of Standards Technical Note 270 (1965-1973), U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 20402.

資 料

化学熱力学における「標準状態」について —IUPAC「熱力学および熱化学」委員会討議資料より—

高 橋 洋 一*

SI 単位は、次第にひろく受け入れられるようになって来ているが、それに伴って、従来慣用的に用いられて来た表記法や、数値などから、頭を切り換えて行かなければならないことが多い。そればかりでなく、SI の採用によってこれまでとはちがった問題が生ずる場合もある。その一例が、化学熱力学の「標準状態」の定義に関するものである。

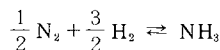
化学熱力学の慣用では、標準状態とは圧力が 1 atm** の状態(気相物質の場合は、理想気体として 1 atm の状態)をさす。ここで、SI に従って圧力をパスカル(Pa)で表示すれば、「標準状態とは圧力 101325 Pa の状態である」と記述することになる。その結果、気相物質のギブスエネルギーの圧力依存性を示すには、仮想的な理想気体を想定して、

$$G = G^\circ + nRT \ln(P/101325) \quad (1)$$

と書かねばならず、従来のように $P^\circ = 1 \text{ atm}$ であることを前提として、簡便に

$$G = G^\circ + nRT \ln P \quad (2)$$

と示すことが出来なくなるのである。同様のことが、気相を含むすべての平衡の記述の場合に生じ、たとえば、



の平衡定数 K_P は、従来のように、

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (3)$$

として示すことはできず、それに代って

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{(P_{\text{NH}_3}/101325)}{(P_{\text{N}_2}/101325)^{1/2} \cdot (P_{\text{H}_2}/101325)^{3/2}} \\ &= (101325) \times \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} \end{aligned} \quad (4)$$

としなければならない。これは、実用上も、また教育上にも大変に面倒なことであり、SI を採用したからにはさらに徹底して、1 Pa の状態を標準状態とするように改めるべきだ、との考えが出るのも当然であろう。

さて、グリーンブック***は、化学一般について、記号と述語の用法をまとめたものであるが、一層の詳細なとり決めについては、IUPAC の各委員会からの勧告によって、Appendix として採録されていくことになっている。物理化学部会の「熱力学及び熱化学」委員会では、化学熱力学におけるいくつかの問題点をとりあげ、それを Appendix としてまとめる作業を行なっているが、1975 年 9 月のマドリッド総会における討議をもととして、「Appendix V : 状態と変化の表示、および化学熱力学

*** 邦訳版、「物理・化学量および単位」に関する記号と述語の手引，日本化学会発行

*東京大学工学部原子力工学科：東京都文京区本郷7-3-1

Yoichi Takahashi: Department of Nuclear Engineering, The University of Tokyo

** 1 atm = 101325 Pa

における“標準”という語の定義について」の原稿が、担当委員である J. D. Cox 博士の手でまとめられた。まだ決定したのではなく、時期尚早の感じもあるが、熱測定学会会員の方々にも、問題点を知っていただき、いろいろ御意見も承りたく、ここに紹介させていただくこととした。なお、全文はかなり長いので、前半の“状態（気・液・固相などの）を表示する方法と変化の示し方”については省略し、当面の標準状態の定義に関する項のみを訳出した。

[Appendix V] 化学熱力学における“標準”という語の定義と用法

標準状態の概念 “標準”という語はグリーンブックの 2・11 節に引用されている（そこでは、標準を示す記号に ° が与えられている）が、その定義や正しい用法については説明されていない。ここでは、熱力学量に関連して、“標準”の語の用法を説明することを目的とするが、まず、関連する用語の“標準状態”について考察する。

ある種の熱力学量では、その絶対値は不明であって、たとえば温度や圧力の変化に伴う熱力学量の変化のみが知られる。このため、その変化の基準となるような、物質についての基底の状態を定義することが重要である。“標準状態”はこのような基底的状态である。原理的には、ある物質の標準状態として、さまざまな定義が用いられ得る。即ち、(i) 温度と圧力の双方を定める、(ii) 温度も圧力も定めない、(iii) 温度のみを定める、(iv) 圧力のみを定める、など。ここで“圧力を一定として、温度を変数と考える”という定義をとりあげ、より詳細に論ずる。——これはよく知られた定義であるが、“標準状態”についてのこれ以外のすべての定義を排除する、ということではない。

標準状態の概念は、はっきり定義された集合状態にある物質について適用されるもので、前述のように、ここでは一定圧力の状態を考える。この一定圧力としては、単位圧力をとるのが論理的であり、¹歴史的にこの意味の単位圧力としてもっとも広範に用いられて来たのは、標準大気圧 (1 atm = 101325 Pa) である。しかしながら、SI 単位の広範な採用によって、圧力の SI 単位、パスカルを、標準状態の圧力のより論理的な基盤として考慮すべきことは、これまた当然のことである。たしかに、標準状態の圧力として 1 Pa (またはその倍数) を採用することは、圧力や逸散能が Pa であらわされているときには、気相平衡反応の計算を単純化することになる。一方、標準状態の圧力として新しい値を採用することは既存の熱力学データ集を役立たないものとして、それらのデー

タを新基準で再計算する、という莫大な労力を必要とすることになろう。新しい標準状態の圧力として考えられるものは 1 Pa, 10^5 Pa, 10^6 Pa の 3 つであるが、これらを採用した場合、 $S^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})$ と $H^\circ(1, 298.15 \text{ K})$ にどの位の変動を生ずるか、を表次に示す*。

	理想気体			液体		
	$P=1 \text{ Pa}$	$P=10^5 \text{ Pa}$	$P=10^6 \text{ Pa}$	$P=1 \text{ Pa}$	$P=10^5 \text{ Pa}$	$P=10^6 \text{ Pa}$
$\frac{S(p) - S^\circ(p^\circ=1 \text{ atm})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	+95.83	+0.11	-19.04	+0.01	0	-0.09
$\frac{H(p) - H^\circ(p^\circ=1 \text{ atm})}{\text{J mol}^{-1}}$	0 [†]	0 [†]	0 [†]	-7.1	-0.1	+63.1

$T = 298.15 \text{ K}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$.

[†] 定義による。

物質が理想気体である、とした場合の計算の労力は大きなものではないが、 $P^\circ=1 \text{ Pa}$ 或いは $P^\circ=10^6 \text{ Pa}$ としたときの S° の値の大きな変動は注目に値する。一方、 $P^\circ=10^5 \text{ Pa}$ としたときの S° のわずかな変動は、落し穴的である。というのは、与えられた値が再計算したものか、していないものかを簡単に見分けられないであろうからである。固体や液体状態にある物質の再計算には、すべての物質についての α と V_m の値が必要となる。実際には、 P° の新しい選択によっても、 S° と H° の変動は小さく、実験値がなくとも、多分 α と V_m の推定値を用い得よう。

以上の論議の比較対照から、IUPAC は、標準状態の現行の圧力、101325 Pa を変更させるべきでないと勧告するに至った。

“標準状態”について、次の定義が推奨される。

気相物質に対する標準状態とは、その物質が（仮想的な）理想気体として 101325 Pa の圧力であるときの状態である。液相物質に対する標準状態とは、その純液体が 101325 Pa の圧力下にあるときの状態である。固相物質に対する標準状態とは、その純結晶物質**が 101325 Pa の圧力下にあるときの状態である。

溶液中の物質については、モル分率を基準とするか重量モル濃度をえらぶかは任意である。どちらを選択したかは、明確に示さねばならない。溶媒中に溶解している溶質 B の標準状態は、仮想的な状態であって、(101325 Pa の圧力下で) B について無限希釈された実際の溶液についての H_B と $C_{p,B}$ の値を持ち、且つ(i)

*液体についての計算は、 $V_m = 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 及び $\alpha = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ とした。

**固相が与えられた温度で 1 つ以上の結晶相を持ち得る場合には、上記定義は最安定相に適用するのが通常のやり方である。この規則の例外は、単体のリンで、安定であるが生成するのが困難な黒リンの形よりも、準安定であるが、容易に得られやすい白リンの形が標準状態として採用されている。

B のモル分率が 1 であるか、または (ii) 重量モル濃度が溶媒 1 kg あたり B 1 モルである状態である。

一般に標準状態の圧力は P° と書かれ、標準状態の重量モル濃度は m° と書かれる。

上記の標準状態についての定義は、温度には言及していない。したがって、温度が変化することにより、ある物質について無限の数の標準状態があり得る。しかし、一般には、標準状態の定義を補完するのに、たとえば、0 K, 273.15 K, 293.15 K, 298.15 K, 1000 K などの比較的小数の基準温度を用いるのがより好都合である。最近の熱力学において、これらの中でもっともよく用いられているのは 298.15 K である。たとえば、“298.15 K

の基準温度での標準状態にある気体” と言えば、 $P^\circ = 101325 \text{ Pa}$, $T = 298.15 \text{ K}$ の (仮想的) 理想気体のことを示すことになる。しかしながら (たとえば 427.9 K のような)、他の基準温度を、ある著者が、ある論文で用いることは、それがはっきりと示されている限り、してはならないという理由はない、ということは強調されねばならない。(後略)

~~~~~  
 以上のように、勧告原案では、 $P^\circ = 101325 \text{ Pa}$  を採る、ということになっているが、必ずしもすっきりした理由がある訳ではないことにお気づきだと思う。いろいろ御意見を聞かせていただければ幸甚である。

## 新刊書案内

### § Thermal Analysis (Ed. I. Buzas)

1974 年 6 月 ブタベストで行われた ICTA 第 4 回会議のプロシーディングで、次の 3 巻よりなる。

Vol 1: Theory, Inorganic Chemistry など 100 編の論文

Vol 2: Organic & Macromolecular Chemistry, Earth Sciences など 72 編の論文

Vol 3: Applied Sciences, Methods & Instrumentation など 105 編の論文

### § Atlas of Thermoanalytical Curves (Ed. G. Liptay)

有機物、無機物および鉱物の DTA, DTG, TG 同時測定曲線のカード集。二組の極端な実験条件下での曲線が各化合物について与えられている。

Vol 1 (50 種類の化合物), Vol 2 (75 種), Vol 3 (75 種), Vol 4 (75 種), Vol 5 (75 種)

### § Thermal Analysis Abstract (Ed. J. H. Sharp)

熱分析に関する文献のアブストラクトカード。これには題目、著者、文献名、アブストラクトおよび集録のためのキーワードなどが書かれ、2 ヶ月ごとに 500 以上のアブストラクトが発行されている。

以上はいずれも ICTA 関係の出版物で Heyden 社より発行されている。

HEYDEN & SON LTD., Spectrum House, Alderton Crescent, London NW4 3XX, England  
 HEYDEN & SON GMBH, 4440 Rheine/Westfalen, Münsterstrasse 22, West Germany