

## 新エネルギー開発と熱力学データ

Leo Brewer\*

(訳)山内 繁\*\*

訳者注 本資料は1974年に開かれた「熱力学とエネルギー問題シンポジウム」におけるBrewer教授の講演の概要である。この講演のあらまはCODATA NEWS LETTER No.13, Sept. 1974に掲載され、それをさらに抄訳したのが本資料である。本資料の訳出にあたっては菅編集委員長の御尽力により、Brewer教授よりの許可をいただくことができた。訳者として喜ばしいところである。なお、本講演のフルテキストは、完全な訳出のうえ何らかの機会に公表されることを期待したい。

熱力学の有用性を更に発揮するためには熱力学データ収集の努力が更に積み重ねられなくてはならない。可能な限りの熱力学データを収集し、評価した上で一巻のデータ集を作るという野心的な事業は1920年代のInternational Critical Tables<sup>1)</sup>にまでさかのぼることができよう。当初の計画では新しいデータを順次追加し、常にup-to-dateなものとする予定であった。残念ながら諸般の事情でこれはその一部しか実現できなかったが<sup>2)</sup>、その伝統は、NBS Circular 500<sup>3)</sup>となって実を結んだ。現在、アメリカにおいてはNBSのNational Standard Data System(NSRDS)が熱力学データ収集の事業を組織している。しかし、実状からすれば、NSRDSのプログラムは実験データの近年における急速な集積に追いつくのが困難と言わざるを得ない。実際、データ収集のペースが現状のまま引き続くとすれば、増大しつつあるエネルギー開発のための需要に応えることはできないであろう。

熱力学データの収集、評価のプログラムを拡張強化し、エネルギー開発に見合うものとするのが緊急に必要である。たとえば、エネルギー開発に従事する科学者、技術者にとって、彼等の必要とする熱力学データをオリジナルな文献より収集し、それらを比較、評価の上で最も信頼すべき数値を推定しようとするのは容易な事ではない。また、開発研究に従事している人達の中には、その開発の鍵となるべきデータの所在すら知らない人が居ることも事実である。上記の如き状況に対処するには、信頼し得るデータの収集、評価を一層推進する事が必要であり、それによって失敗に終る開発研究を早期に中止し、

巨額の研究資金、人的資源の浪費を避けることができよう。

このような目的に見合うようにデータ活動を強化するのは容易ではない。このためには、既設のデータ活動の各センターに資金を供給するだけでは十分でなく、たとえばNBSがセンターとなって、データ収集に従事し得る研究者を組織する事が必要となろう。一方、データ活動に従事すべき研究者には特殊な条件が必要となる。即ち、報告されたデータの信頼性を判断するためには自らが種々の熱力学測定に従事した経験をもっている事が必要である。測定値における誤差の原因を十分に理解し、異った測定値の間の系統誤差を見積れる必要がある。このような資格をもち、かつ、収集活動に全力投入し得る研究者は得難い上に、彼らをフルタイムに収集活動に従事させるのは困難であろう。そこで、狭い領域内ではパートタイムで収集活動に協力できる専門家を組織することを考えることとなる。この場合、文献調査や単純計算からこれら専門家を解放し、評価に専念できるための助手をつけられるよう資金援助する必要があろう。この方策をとった場合、すべての分野にわたって十分に資格のある研究者をそろえるのは困難であり、夫々の分野に応じてデータの質に差の出てくることはやむを得ないと思われる。また、この方法では総ての分野を網羅するのは不可能であろうから、NBS等においてその時点に応じて緊急に必要な分野のデータの評価を行ってゆく必要がある。

次に、データの評価においてモデルの果す役割について議論したい。これは極めて重要であらにも拘らずあまりこれまで論じられてこなかった問題である。

報告されたデータの評価に際しては二つの異った見解が存在する。第一の立場は、実験法、系統誤差、その研究室のデータに対する評価等を手がかりとして評価しようとするものであり、第二の立場は、何らかのモデルを仮定しそれに立脚して評価を行おうとするものである。

\*Department of Chemistry, University of California, Berkeley

\*\*東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷7-3-1 Shigeru Yamauchi: Department of Engineering Chemistry, The University of Tokyo

電解質水溶液の取り扱いにおいては通常 Debye-Hückel 理論にもとずいて解析するが、モデルを用いた評価の好例と考えられる。この場合、実験データに比してモデルの意義は重要な意味をもつこととなる。即ち、Debye-Hückel 理論は希薄溶液でしか成立しないし、希薄溶液では測定精度は低くなるからである。

モデルを用いたデータ評価にあたっては、夫々のモデルの制限をわきまえる必要があり、評価されたデータの信頼限度にもモデルの導入による誤差をも含めるべきである。また、評価されたデータには採用されたモデルを明瞭に記述しておく必要がある。たとえば、無限希釈への外挿にあたっては、実際に存在する化学種に従った定式が与えられていなくてはならない。

モデルの導入はこの他にもデータ表を簡潔にする上からも有用である。このような例として、正則溶液理論による溶解度パラメーターによって溶液のデータを表示する場合を挙げることができる。しかしこの場合もモデルの前提となるエントロピーの仮定は考慮しておかなくてはならない。データ表を簡潔にする意味でこれらのモデルの採用は有用であるが、その採用によってもたらされる評価されたデータへの影響には十分な配慮と使用者への注意が与えられるべきであろう。

評価の作業においてモデルの果す役割をさらに明らかにするためにもう一つの例を指摘しておきたい。熱力学測定の結果得られたデータを解析しただけでは正しい熱力学関数の得られない場合がある。その中でも最も面倒なのは遷移金属、稀土類、アクチナイド等の磁性化合物における第三法則エントロピーの評価の問題である。多くの場合、磁氣的秩序のエントロピーへの寄与がもはや存在しないのか、あるいはより低温においては差引いて考えるべきかについての指針は、報告されたデータよりは与えられない。従って、データ表に記載されたエントロピーの数値の中には磁氣的寄与が明らかにされるまではエントロピーの下限と看做すべきものも含まれている。エントロピーデータにおけるこのような不確定もエントロピーデータにおける不確定さの評価に含まれるべきであろう。

利用者に警告することなしにモデルが仮定されている代表例として高温気体のエントロピー、および他の熱力学関数の評価を挙げることができる。これらは、多くの場合 Herzberg のデータ集<sup>9)</sup>等よりの分光データのみを用いて計算されており、他のエネルギー単位は無視されている。なかでも、遷移金属、稀土類、アクチナイド等においては未だ観測されていない、より低いエネルギー準位が存在する筈である。これらの化合物については電子の基底状態が確定していないわけであり、分光学的実

測値のみに基づいて得られた熱力学データはその限界値を与えるにすぎない。このことはデータのユーザーにも意識させる必要があろう。

このような場合についての二つの異った取り扱いの例に言及しておこう。これは二原子分子気体の例であるがいずれも合理的なものと考えられる。Rosenblatt と著者<sup>9)</sup>は二原子分子の気体酸化物の熱力学データの評価に際しエントロピーへの電子準位の寄与を近似するために、対応するイオン化分子の分光データに基づいたモデルを採用した。このモデルによって推算された電子のエントロピーへの寄与はその程度を明らかにするために別に表示することとした。このモデルを採用することによる不確定さは得られた熱力学データの不確定さの中に入れておいた。より完全な分光データの与えられている系での同様の計算の結果、このモデルは多少高めのエントロピー値を与えることが分った。しかし、多くの化合物についての平均としては分光データのみに基づいた値よりはより正しい値を与えている。

一方、同様の化合物についての JANAF Tables<sup>6)</sup> はエントロピーを分光データのみに基づいて評価している。しかし掲げられた値がエントロピーの下限であることが明瞭に述べられており、真の値は我々の値との間にあると述べてあり、それに見合う不確定さも与えてある。このように、データの表示においては、与えた数値およびその不確定さの解釈に関して利用者の自由な解釈を許さないものでなくてはならない。

以上二つの例と好対照をなすのは NBS Technical Note 270 シリーズ<sup>7)</sup>である。ここではモデルへの言及はもとより、不確実性に関する記述は与えられていない。これは資金不足によるところが大きい。NBS の NSRDS のプログラムはデータ活動における里程標とも言うべきものであるから、270 シリーズが完結し、常に up-to-date を保つだけの資金が供給されることを期待するものである。

熱力学データを収集、評価すること、測定の行われていない化合物のデータを予測し得るモデルを作ることの二つは、現在のエネルギー問題の解決にとって基本的に重要な鍵を握っている。これらは、巨額の資金とマンパワーの投入の以前に、早い時期に可能性のあるプロセスを選別するために不可欠である。

エネルギー開発との関連で今後推進すべき熱力学測定の分野についていくつかのコメントをしておきたい。熱力学データの測定に関してしばしば次のような二種類の苦言が寄せられる。その第一は、あまり実用的でない物質がしばしばとりあげられているという苦言であり、第二の苦言は同一物質についての測定のくりかえしが多い

という苦言である。これらはもっともな意見であるので、測定を行うべき物質に関しての私の見解を述べておきたい。

同一物質に関する再測定には多くの場合大いに意義があると考えられる。それは新しい測定装置の系統誤差の発見に用いられる場合である。また、従来の報告に大きい不一致のみられる場合、理論的考察にもとずいて文献値の誤差を疑う理由のある場合がそうである。しかし、単に文献の所在を知らないという理由のみで再測定を行うのは奨められる事ではない。

もしも総ての元素の総ての組み合わせの化合物について測定がなされるべきであるとすれば、そのような化合物の数は天文学的数字となるであろう。従って、測定は得られたデータが意味をもつような系に限って行われるべきであろう。これは、測定すべき系の選択において何らかのモデルとの関連づけが行われるべきであることを意味する。数多くの新エネルギー開発において、検討される可能性のある総ての化合物について測定を行うことは望むべくもないであろう。測定されていない化合物に関しての熱力学データを予測するに足るモデルを作り上げることこそ必要なのである。

如何なる分野の化合物に特に注目すべきであるかという疑問が常に提出されている。ある特別の種類化合物にのみ限定して測定を行うのは非常に危険であろう。何故なら、モデルの妥当性の検討には異常な化合物が適当である事もあるからである。しかし、少なくとも近い将来において特別に重要と思われるいくつかの分野がある。炭化水素については非常に多くの研究がなされてきてはいるが、オイルシェール利用、石炭の液化、ガス化、炭化水素よりの不純物の分離等の観点よりすると炭化水素および多くの有機化合物に関するデータの需要は大きいと考えざるを得ない。有機化合物に関する化学結合論は大きい進歩をみせてはいるが、これらの測定は化学結合論の改善に寄与すべきであろう。材料の処理の高温化およびカルノー効率の向上のための熱機関の高温化によって、酸化物のみならず硼化物、炭化物、窒化物、珪化物等の耐熱材料も強調されなくてはならないだろう。地熱発電に関しては、多成分水溶液系および高圧系の熱力学データが必要となる。現在既に半導体物質は重要な材料であり、将来も重要性の増大が予想されるが、これらの物質の熱力学データも必要であろう。とくに、単結晶の製造においてより低コストのプロセスの開発に役立つデータが要請される。総てのプロセスに共通して重要なものに原子炉あるいは化学反応装置に用いられる高強度鋼がある。高圧あるいは低温の通常の鋼鉄では脆性破壊の可能性のある環境では更に強靱な材料が必要となる

う。これらの材料の製造、加工のためには金属系の熱力学データが大いに役に立つであろう。

以上、熱力学データが特に必要と思われる化合物を挙げたが、これらの総てにわたって熱力学量を詳細に定めようとするのはあまり奨められない事である。そのような努力は非現実的なものであろう。適用可能な理論やモデルの適用性を検討し、適用範囲を明確にするに好都合な物質を選んで測定が行われるべきであろう。比較的簡単に測定可能な化合物の代わりに、理論の適用性の判定のためにはより好都合な、測定困難な物質の測定を行う事もあり得るであろう。

真に革新的なプロセスの開発にあたっては、物性値の容易に得られる通常の化合物にのみ限定すべきではなく、プロセスの可能性の検討の初期にはすべての可能な物質を考慮すべきであろう。特に大量に必要としない材料については、高価な物質も用いることができよう。このようなプロセスの検討の初期においては、特に精度の高い理論が必要である訳ではなく、熱力学データのオーダーさえ見当がつけば、設計のために必要な要件より、考慮すべき物質の見当をつけることができよう。特性の開発計画のために適合する物質の範囲が見当づけられれば、次にはより正確なデータあるいはモデルが必要となる。限定された範囲の物質しか扱っていない場合には、総ての化合物に適用し得るモデルを作り上げることができないが、その範囲の化合物には良く適合するモデルを作り上げ、プロセスに適合する化合物を選び出すには有用であろう。

現在、我々は多くのモデル、理論を手にかけている。たとえば文献の中には化学結合の理論として、イオン結合、共有結合、混成軌道、電気陰性度、酸塩基、ソフトおよびハードな酸塩基等多くのものが用いられている。これらはいずれも、物質の性質の間の相関を見出し、未知の物質の性質を予言するために用いられるものである。私は、次のように断言したい。即ち、熱力学測定において意味のある研究とは、上に述べたような理論あるいはモデルのいずれかとの関連の下に、それらを改善し、適用限界を定めるようなものである。従って、これは、温度、圧力、組成等を異常な条件下におき、理論の欠陥と適用可能性を白日の下にさらすこととなる。このために、しばしば実用性の全くないと思われる化合物に関する測定が行われることとなる。しかしながら、これらの測定は現在の理論、モデルを検討し、改善し、より広範囲の物質に適用可能とするために必要なことであり、それによって始めて実用上必要な物質の性質を予測することが可能となるのである。

## 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。

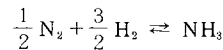
化学熱力学の慣用では、標準状態とは圧力が1 atm\*\*の状態(気相物質の場合は、理想気体として1 atmの状態)をさす。ここで、SIに従って圧力をパスカル(Pa)で表示すれば、「標準状態とは圧力101325 Paの状態である」と記述することになる。その結果、気相物質のギブスエネルギーの圧力依存性を示すには、仮想的な理想気体を想定して、

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

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

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

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