

水溶液中における非電解質の熱容量の  
加成性

生体系は元来複雑な組織を持つものであるから、それについて厳密な熱力学的議論をしようとする、甚だ困難な事態に遭遇する。その様な場合のアプローチの方法の一つは、生体系に含まれている性格の良くわかった化合物について、その挙動を調べ上げ、総合的な考察を加えることであろう。ここに紹介する論文は、生体系と何らかのかかわりがあり、しかも化学組成と純度とがわかっているモデル化合物が、希薄水溶液中で示す特性、中でも無限希釈状態における溶質分子の部分モル熱容量に関するものであって、従来彼等の研究室で測定されてきたデータに他の研究室の測定値も含めて議論が進められている。

無限希釈水溶液中において溶質が示す特性のうち、部分モル熱容量は、溶質の疎水グループと溶媒である水との間の相互作用を直接示すものであると考えられている。例えば、低級炭化水素の部分モル熱容量は、純炭化水素のモル熱容量の約3倍の値を持っているが、この様に熱容量が異常に大きくなるのは、凝結晶構造を持つ液体状態の水の中に溶質分子が入ったとき、凝結晶の氷様構造が破壊される為であるとされている。

無限希釈における溶質の部分モル熱容量  $C_{p,2}^{\infty}$  は、溶解過程に伴う溶質のモル熱容量の変化  $\Delta C_{p,2}^{\infty}$  と、純溶質のモル熱容量  $C_{p,2}^0$  の和として  $C_{p,2}^{\infty} = \Delta C_{p,2}^{\infty} + C_{p,2}^0$  から求められる。

ところでこれら熱力学関数のうち、溶質が同族体の場合、メチレン基1個当りの増分の一定性は、 $C_{p,2}^{\infty}$  が最も良いことが実験的に知られ、その値は末端基の如何にかかわらず大体  $90 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度である。しかもアルキル基の分岐の影響は、ごく小さいか無視できる程度であることが明らかになってきた。

そこでこの論文では、非電解質の水溶液中における  $C_{p,2}^{\infty}$  の値が、溶質を構成する原子または原子団 Y のハルメーター  $\phi(Y)$  の和として、どれくらい正確に表わされるかを見ようとしている。

まず  $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  の  $n$  および X をいろいろ変えたときの  $C_{p,2}^{\infty}$  の値を  $n$  の関数として眺めれば、 $\text{Y}(\text{CH}_2)$  として  $89.5 \pm 0.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となつて、その値はほとんど X の影響を受けない。そして脂肪酸以外の場合、 $\text{Y}(\text{CH}_2)$  の値は、 $n=0$  又は 1 の場合でさえも、ほとんど  $90 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となる。このことは、H 及び X の寄与が、そ

れらの結合位置にかかわらず、ほぼ一定であると見なすことができることを示している。つまり、H と X との  $C_{p,2}^{\infty}$  への寄与は  $\phi(\text{H}) + \phi(\text{X})$  で表わされると同時に、H と X との間に  $(\text{CH}_2)_n$  を持つ化合物の場合、H と X とが  $C_{p,2}^{\infty}$  に与える寄与は  $C_{p,2}^{\infty}(\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}) - n\phi(\text{CH}_2)$  になるとするのである。ここで  $n=0$  とすれば、いわゆる親化合物の  $C_{p,2}^{\infty}$  が計算されることになるが、一、二の例外を除けば、計算値と実測値とは比較的によく一致する。すなわちこれは、H、X、 $\text{CH}_2$  に対する  $C_{p,2}^{\infty}$  が加成的であると見なしてよいことを意味する。

以上の様な計算を末端基 X だけが異なった二系列以上の同族体について行なえば、ハルメーター  $\phi(\text{X})$  が計算される。 $\phi(\text{X})$  はまた、分子の両端に X を持った  $\alpha, \omega$  二置換体からも求められるはずであるが、 $n \leq 2$  の場合は直線性からのズレがあるので、 $n > 3$  について求める必要がある。二置換体から求めた  $\phi(\text{H})$  の値は、基準に用いたアルコール、グリコール系のそれよりやや大きくなる、そして各種の官能基について  $\phi(\text{Y})$  を求めてみた。炭素鎖の分岐は、イソ化合物については、プロピル、ブチルを通じて、 $C_{p,2}^{\infty}$  にほとんど影響を与えないが、三級ブチルの場合は約  $30 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  だけ小さくなる。

直鎖化合物とそれに対応する環状化合物の  $C_{p,2}^{\infty}$  を比較すれば、後者が著しく小さい値を示すが、この主原因は、炭化水素部の表面と水との接触によるのではなく、環状化合物の中に水素原子数が2個程少ないこと、およびその内部自由度の減少の二つであると考えられる。実際、水素原子2個分で  $130 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  の減少があるし、 $\phi(\text{CH}_2)$  も環状化合物の方が直鎖の場合より約  $20 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  だけ小さいから、全体としては  $150 \sim 160 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  くらいは小さくなってよい勘定になる。この計算は大部分の化合物について、実験誤差の範囲で一致する。

以上のようにして求めた  $\phi(\text{Y})$  を用いて、上記同族体の  $C_{p,2}^{\infty}$  を計算してみると、一、二の例外を除けば  $10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  以内の誤差で一致するが、例外となったものは実験値の方がむしろ疑わしい。

この手法を拡張して炭化水素に適用してみると、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_5$ 、 $\text{C}_6$  直鎖炭化水素およびアルキルベンゼンについては、実験誤差以内で実験値と計算値とが一致する。その他の直鎖低級炭化水素については、かなりの差が認められるが、これは実験値が熱量測定によるものではないことに起因する。

更にこの方法を他の同族体の系列にまで拡張すると、 $\alpha, \omega$  化合物では計算値の方が多少大きくなり、芳香族の場合は逆に小さくなる。また2級、3級アミンの場合も計算値が小さく、水酸基を持った化合物については、シロ糖の例外を除けば、両者はよく一致する。

以上多くの例について  $C_{p,2}^{\infty}$  のパラメーターの加成性について調べたが、水に難溶性化合物の場合は確実な  $C_{p,2}^{\infty}$  の値が得難いので、加成則を使った方が確かであろう。

この加成則で疎水効果を直接説明するのは適当ではないが、 $\phi(H)$  が正で大きく、 $\phi(N)$ 、 $\phi(O)$  がほぼ 0 または負であることは、C, H, O から成る疎水性化合物の  $C_{p,2}^{\infty}$  は、ほとんど水素原子の寄与であるとしてよい。

文 献

N. Nichols, R. Sköld, C. Spink, J. Suurkuusk, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 8, 1081 (1976).

(草野一仁)

触媒活性の熱分析

固体触媒反応は工業的に広く用いられている重要な反応系であるが、触媒活性に多くの因子が複雑に影響するため、最も困難な研究課題の一つになっている。一般に化学反応の速度に対する温度の影響は大きいから、反応の研究に際しては反応系を等温に保ち、系の変化を時間の関数として測定する等温実験法が用いられている。熱分析はこのような従来の方法と本質的に異なる非等温系での実験手法であり、これを化学反応の研究に応用した場合、広範囲の温度領域にわたって連続的に起る物理、化学的变化を比較的容易に追跡できること、初期反応過程の知見が得られることなど種々の特徴をもっている。とくに触媒反応の研究に適用した場合に、触媒の迅速な screening 法となり、また working state における触媒の挙動を直接的に観察でき、これまでの等温実験とは異なった新たな知見を得ることが期待される。

ここで紹介するのは Gallagher らのこの分野での最近の研究である<sup>1-3)</sup>。Gallagher らは自動車廃ガス対策用の触媒研究を目的として、ペロブスカイト構造  $LaMnO_3$  の一部が他の金属で置換された種々の触媒による  $CO$ 、 $C_6H_6$ 、 $C_2H_6$  などの酸化反応を DTA により追跡し、触媒の予備試験として迅速で便利な手法であると結論している。Fig. 1 はその一例であり、a~e の種々の触媒による 2%  $CO$ -2%  $O_2$ -96%  $N_2$  流通雰囲気(100  $cm^3 \text{ min}^{-1}$ ) の  $CO$  の酸化反応の DTA 曲線である。d, e は活性添加物として微量の Pt が添加されているが、表面積は小さい。これらの触媒活性の差異が DTA 曲線によって明らかに示されている。

さらに、 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  (15.7 mg,  $28.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) の触媒を用いて、雰囲気中に 150 ppm  $SO_2$  を混合した時の触媒の被毒現象を DTA 曲線の変化から観察している。雰囲気中に  $SO_2$  が含まれない場合は、室温から 500°C の間で

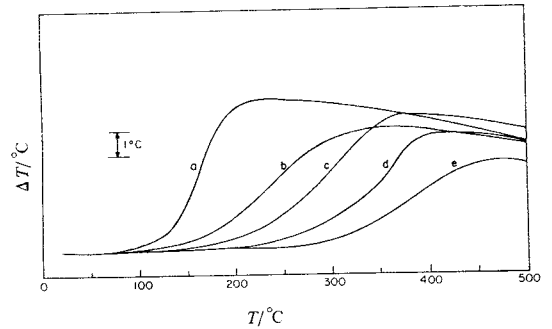


Fig. 1 DTA curves for oxidation of CO using catalysts with a wide variety of activities. The heating rate is  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  in a gas stream of 2%  $CO$ , 2%  $O_2$ , 96%  $N_2$  at  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .  
 a copper chromite, 16.0 mg,  $18.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$   
 b  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ , 16.0 mg,  $31.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$   
 c  $La_{0.75}K_{0.25}MnO_3$ , 15.3 mg,  $18.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$   
 d  $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ , crystals, 3000 ppm Pt, 16.4 mg,  $3.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$   
 e  $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ , crystals, 1600 ppm Pt, 16.3 mg,  $2.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

温度を上昇、下降させても DTA 曲線は再現よく現われるが、150 ppm の  $SO_2$  が存在すると、1 回目のサイクルで活性低下しはじめ、2 回目のサイクルでは発熱は全く消滅し、触媒が被毒される挙動を追跡することに成功している。

また、触媒活性がはげしく変化する oscillation 現象を DTA により見出している。Fig. 2 は得られた結果の一部である。触媒は  $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3 + 2500 \text{ ppm Pt}$  15 mg を用い、2%  $CO$ -2%  $O_2$ -96%  $N_2$ -300 ppm  $SO_2$  流通雰囲気 ( $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) 中で、昇温速度  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  における DTA 曲線である。この例では温度上昇曲線より冷却曲線において効果をはっきり示されている。この結果は触媒自身の効果と、実験的または装置的特性ととの重なった現象を示していると考えられ、触媒自身の効果の

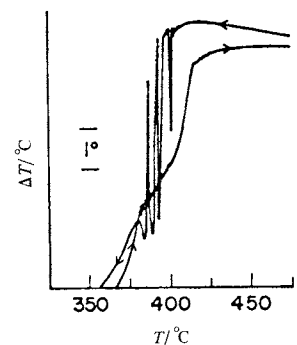


Fig. 2 Detection of catalytic oscillations by differential thermal analysis

みを引き出すには今後さらに工夫が必要であるとのべている。このような oscillation 現象は Danchot ら<sup>4)</sup> によって、電気抵抗の変化から、Pt 上における CO の酸化反応において見出されているが、熱分析でも観測できることは興味深い

文 献

1) D. W. Johnson, Jr., P. K. Gallagher, *Thermochim. Acta*, 7, 303 (1973)  
 2) D. W. Johnson, Jr., P. K. Gallagher, E. M. Vogel,

F. Schrey, 4th International Conference on Thermal Analysis, Budapest, Hungary, July (1974). "Thermal Analysis", Vol. 3, p. 181, Heyden & Son, London and New York (1975)  
 3) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr., E. M. Vogel, 5th Conference on Catalysis in Organic Synthesis, Boston, April (1975). "Catalysis in Organic Syntheses", p. 113, Academic Press, New York and London (1976)  
 4) J. P. Danchot, J. Van Cakenberghe, *Nature Phys. Sci.*, 246, 61 (1973) (石井忠雄)

内外情報

★第1回チェコスロバキアカロリメトリー会議

(First Czechoslovak Conference on Calorimetry)

チェコスロバキア科学アカデミー及び化学会主催の第1回カロリメトリー会議が1977年8月30日～9月2日にわたり、プラハ近郊のLibliceにおいて開催される

1. 結晶の熱容量, エンタルピー, 転移熱の測定, とくに相転移現象の動力学的研究
2. 化学吸着, 固体表面反応のカロリメトリー, 吸着分子の挙動と化学吸着機構の研究
3. 混合熱, 蒸発熱など液体系のカロリメトリー
4. 測定法, 装置, オートメーション, 極端条件下のカロリメトリー

Dr. M. Smišek

Institute of Inorganic Chemistry  
 Czechoslovak Academy of Sciences  
 Hlavova 2030, 128 40 Prague 2, Czechoslovakia

★第5回国際熱分析会議 (ICTA V)

(本誌会告のプログラム参照)

1977年8月1日～6日, 国立京都国際会館にて。

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル  
 日本熱測定学会内 第5回国際熱分析会議

★第5回化学熱力学国際会議

(Fifth International Conference on Chemical Thermodynamics)

International Union of Pure and Applied Chemistry および Swedish National Committee for Chemistry 共催。1977年8月23～26日に Ronneby (Sweden) にて開催の予定。

- 主題: (1) 物理的变化の熱力学(熱容量, 相転移など)  
 (2) 化学変化の熱力学  
 (3) 電解質および非電解質水溶液の熱力学  
 (4) 生物熱力学

今回は1977年5月に Braunschweig で "Thermodynamik flüssiger und gasförmiger Mischungen" に関する学会が開催されることを考慮して, 液体混合物の熱力学は主題から外されている。本会議では①総合討論(4～6), ②ホスターセッション(4), ③討論セッションが予定されている。このうちホスターセッションは当会議では初めての試みで, 大きい部屋に複数の報告者が表, グラフ, 写真などを一定時間提示し, 一般参加者は自由に移動して, 報告者との十分な議論を保証しようというもので, 欧米での経験では一般に好評である。(詳細は *Science* 184, 1361 (1974) を参照されたい) 連絡先:

Dr Stig Sunner, Dr Ingemar Wadsö  
 Fifth International Conference on Chemical Thermodynamics, Chemical Center,  
 Lund University, P.O.B. 740,  
 S-22007 Lund, Sweden

『熱測定』編集委員会

(委員長) 菅 宏, (委員) 上出健二, 高橋克忠, 東原秀和, 村上幸夫

熱測定 Vol. 4, No. 3, 1977 昭和52年7月10日印刷  
 昭和52年5月27日第4種 昭和52年7月15日発行  
 郵便物認可

編集兼 日本熱測定学会 松本直史  
 発行人

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル内  
 電話 03-815-3988 振替東京 110303