

初心者のためのカロリメトリー

I. カロリメトリーの原理

崎山 稔*

1. はじめに

基礎研究においてカロリメトリーが重要な役割を果たしていることは言うまでもない事実であるが、最近、本会応用熱測定研究グループが行ったアンケート調査の結果⁸⁾によれば、応用面でもカロリメーターが予想以上に広く利用されている。

カロリメトリーは、後で詳しく論ずるように、対象物質中に起こる熱力学的状態変化の過程(以下、過程と略称)における内部エネルギーの変化、またはエンタルピーの変化を、その過程で発生する熱エネルギーを媒介として決定する方法である。

カロリメトリーを正しく実行するには、まず、カロリメーターの内部で問題の過程を正しく進行させなければならない。次いで、発生した熱エネルギーを正確に定量しなければならない。前者について言えば、基礎、応用を含めて、カロリメトリーの対象となる過程は極めて多岐にわたる。すべての状態変化の過程がカロリメトリーの対象となりうると言っても過言ではない。それぞれの過程を正しく進行させるには、それぞれに特有の問題点を実際的に解決するための工夫が必要である。しかし、今回はこれらについてはほとんど触れないで、過程が正しく進行したとして、発生する熱エネルギーをいかに定量するか、その熱エネルギーは系の内部エネルギーやエンタルピーの変化といかに結びつくかという問題を原理的に取扱うことにする。特にこれまで顧みられなかったいくつかの点についても光をあててみたいと考える。

2. 熱力学系としてのカロリメーター
本体と物質系

2.1 熱力学第一法則とカロリメトリー

一般に、カロリメーターは、その中で過程を進行させ、 ΔH (ΔU) の測定に直接に関係するカロリメーター本体 (calorimeter proper, 以下「本体」と略記する) という部分と、本体から多少とも独立し、本体に対して熱的条件を提供する部分を始めとする、その他の部分から成

る。更に、本体は過程に直接関与する物質から成る物質系と熱エネルギーの定量のみに役立つその他の部分から成る。本稿では本体と物質系の二つの系に対して熱力学を適用して、カロリメトリーの原理を明らかにする。

熱力学第一法則は系と外界の間のエネルギーの授受に関するエネルギー保存則の一表現である。すなわち、系に生じた任意の微小過程に伴う系の内部エネルギーの変化 dU は、その過程の間に外界から系に与えられた熱 (heat) δQ と仕事 (work) δW の和に等しい。

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

熱は外界と系の間の温度差によって、外界から系へ流入するエネルギーであり、熱力学第二法則によって、系よりも外界が高温ならば δQ は正であり、低温ならば δQ は負である。仕事は外界から系へ流入するその他の形態のエネルギーの総称で、それぞれのエネルギー個々のポテンシャルの系と外界の間の高低関係によって、 δQ の場合と同じように仕事 δW への各エネルギーの寄与の正負がきまる。

有限の大きさの過程 (1 → 2) に対しては、

$$\Delta U = \int_1^2 dU = Q + W \quad (2)$$

なお、式(1)で δQ 、 δW の δ は微小量を示す記号であるが、 Q や W は、 U とちがって、始状態と終状態だけでは大きさは決まらず、経路によること、すなわち、状態量でないことを示すために δ を用いてある。

ここで、熱について若干の概念的整理をする。まず、第一法則でいう熱 (heat) は系と外界の間のゼロでない温度差によって両者の間を移動するエネルギーであった。ゼロでない Q の存在は系の内部エネルギー変化の因となる。内部エネルギーは系の各種エネルギーの和であるが、系への熱の流入によって大きさが変わるのは、そのうちの熱エネルギー (thermal energy) だけである。熱エネルギーとは系でそれが増加すると、{(熱エネルギー変化分)/(系の熱容量)}だけの温度変化が生ずるようなエネルギー形態であり、微視的には系を構成する物質の原子、分子等の運動エネルギーの和である。熱と言い、熱エネルギーと言い、系と外界の間を移動しているか、系にとどまっているかの違いこそあれ、本来同じものである。

* 大阪大学理学部化学熱学実験施設：豊中市待兼山町1
-1 〒560

る。

熱エネルギーは、例えば熱機関を利用して力学エネルギーに変換しようとしても、これを100%変換することは不可能であるが、力学エネルギーは摩擦熱として100%熱エネルギーに変換しうるし、電気エネルギーもジュール熱として100%熱エネルギーに変換しうる。熱エネルギーが最低位のエネルギー形態と言われるのはこのためであり、同じエネルギー移動でありながら、第一法則で熱をそれ以外のエネルギーの移動と区別するのにもその故である。

次に、仕事についても一言する。第一法則が示すように系への仕事の流入は系の内部エネルギーが変化する一因となる。しかし、これだけでは、熱とちがって、系の温度を変化させることには必ずしもならない。例えば、断熱された系に電気コンデンサーを設け、これに外界から電気エネルギーを流入させて充電すれば、系の内部エネルギーは増加するが、温度は不変である。コンデンサーの両極を電気抵抗体を通じて接続し、電気エネルギーを熱エネルギーに変換して始めて系の温度は上昇するのである。同様のことは、断熱された系に反応物の一組を持ち込む場合にも言える。系内に反応物(化学エネルギーをもつ)が単に存在するだけでは、系の内部エネルギーは変化しても、温度には何の影響もない。しかし、系内で反応が開始し、化学エネルギーが熱エネルギーに変換すると、系の温度は変化する。上述の電気エネルギーの場合でも、化学エネルギーの場合でも、熱エネルギーへの変換過程(コンデンサーの放電と物質の化学反応)では系の内部エネルギーの大きさは変化していないことに注意すべきであろう($Q=W=0$ だからである)。

カロリメトリーに最も関係が深い仕事は、電気、化学、および光のエネルギーの移動であって、これらはカロリメーター本体を較正(calibration)したり、過程を進行させたりするのに用いられる。これら三種のうちで、最も正確に定量できるのは電気エネルギーであり、他の二種は究極的には電気エネルギーによってその大きさが標準化されている。

我々が対象とする系の過程は、大気圧下(一定圧力下)で進行することが少なくない。一定圧力下で進行する過程に常に付随する仕事は系の体積変化に関する仕事である。系の体積が系に加わる圧力 p_e に応答して dV だけ変化した時、系になされる仕事 δW は、他の仕事ゼロならば、

$$\delta W = -p_e dV \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 p_e は系に加えられた外圧で、一般には系の圧力と必ずしも一致しない。有限の大きさの過程(1→2)に対しては、系の体積変化に伴って外界

が系になす仕事 W_e は、

$$W_e = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 V_1 、 V_2 はそれぞれ、始状態、終状態の系の体積である。

等容過程では、 $V_1 = V_2$ であり、式(4)の右辺は常にゼロである。従って、等容過程の Q を Q_V と書くと、他の種類の仕事がゼロならば、

$$\Delta U = Q_V \quad (5)$$

となり、等容過程で系に流入する熱はその過程での系の内部エネルギーの変化に等しい。

系の内部の圧力 p を、系に加わる外圧 p_e と常に同一に保って、過程が進行する場合の系の内部エネルギーの変化は、他の種類の仕事がゼロならば、

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV \\ &= Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV \end{aligned} \quad (6)$$

エンタルピー H ($\stackrel{\text{def}}{=} U + pV$) を導入すると、有限の大きさの過程に対するエンタルピーの変化は、

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \\ &= \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{p_1}^{p_2} V dp \end{aligned} \quad (7)$$

ここで p_1 、 p_2 はそれぞれ、始状態、終状態の系内部の圧力である。この式と式(6)とから、次式が導かれる：

$$\Delta H = Q + \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (8)$$

この式は、 p 、 V が必ずしも一定でない、一般的な条件下で、 Q と ΔH を関係づける式で、その適用例として文献(1)がある。

等圧過程では、 $p_1 = p_2$ が成立つので、式(8)の積分は常にゼロとなる。等圧過程での Q を Q_p と書くと、

$$\Delta H = Q_p \quad (9)$$

となり、等圧過程で系に流入する熱は、その過程での系のエンタルピー変化に等しい。

体積変化以外の仕事を W' と書くと、一定圧力の下で第一法則は、

$$dH = \delta Q + \delta W' \quad (10)$$

$$\Delta H = Q + W' \quad (11)$$

と表現することもできる。

Q_V あるいは Q_p が正ならば、その過程は吸熱過程(endothermic process)、負ならば発熱過程(exothermic process)である。反応熱、混合熱などという時の「熱」は、その過程を等温的に進行させた時の系への熱の流入に結びつけて言われる訳である。「—熱」の「熱」は多くの場合、等温過程の ΔH か ΔU を意味する。

「—熱」という表現は簡潔で便利な表現であり、一般的な意味で用いることはかまわないが、具体的な数値を問題にする場合には、「—エンタルピー」、「—過程の内部エネルギー変化」などのような明確な表現を用いるべきである。

2.2 第二法則とカロリメトリー

カロリメトリーの対象となる状態変化の過程には、温度が不変で、関与する物質の種類、凝集状態、組成などが変化する反応系の状態変化の過程(等温過程)と、温度が変化するが、その他のパラメーターは必ずしも変化しない非反応系の状態変化の過程(非等温過程)とがある。前者には反応、溶解、混合、吸着など物質間の相互作用(広義の反応)に関する過程が含まれ、後者には熱容量あるいはエンタルピー差(投下法)測定の過程が含まれる。

カロリメトリーを理解するには、例えばFig.1にモデル的に示したように、本体の系の内部に、カロリメトリーの対象となる状態変化が進行する物質系を考えればよい。Fig.1の場合には物質系は本体の系の一部である。物質系が本体の外にはみだす場合については4章でべる。物質系は状態変化に直接関与する物質のみから成る系で、物質系の状態変化が進行した時、物質系の ΔU 分だけのエネルギーが熱および仕事として、熱は本体の外にある熱だめへ、仕事は外界へ移動し、物質系の過程終了後、熱エネルギーだけが本体に戻り、今度は本体の系の温度変化の過程が進行すると考えるのである。

等温、非等温いずれの過程でも、例えば化学電池を構成するか(等温過程)、低温の外界との間の温度差を利用して熱電対で電気エネルギーをとり出す(非等温過程)などの方法で、系の ΔU (ΔH)の一部を仕事として外界へとり出すことが、一般には可能である。

熱力学第二法則によれば、可逆過程として過程が進行した時、系から外部にとり出される仕事は最大で、熱は最小である。微小可逆過程における熱を δQ_{rev} とすると、

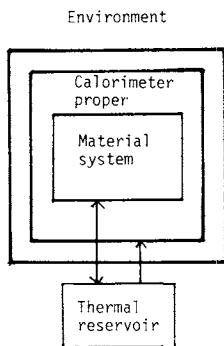


Fig. 1 Schematic drawing of a calorimeter proper system with an inside material system.

状態量であるエントロピー S が、 $dS = \delta Q_{rev}/T$ として定義される。有限の大きさの等温過程では、 $Q_{rev} = T\Delta S$ となる。

さて、等温過程が非可逆的に進行する時、系の内部エネルギーの減少量の熱と仕事への割り振りは次のようになる：

$$-\Delta U = -\{T\Delta S + (\Delta U - T\Delta S)\} \quad (12)$$

右辺の $\{ \}$ 内の第一項は必ず熱として外部へ出るべき熱であり、第二項は全部が熱として、あるいは一部は熱、残りは仕事として外界に出てよい部分である。

カロリメーターの物質系が等温等容過程で許される過程は、第二項がすべて熱として、従って、 $-\Delta U$ 分がすべて熱として外界に出るという最も非可逆的な過程のみである。前章でのべた式(5)、すなわち $\Delta U = Q_V$ は正にこの場合の ΔU と Q の関係式である。

等温等圧過程では系から外界へとり出さう仕事として体積変化の仕事($-p_e \Delta V$)がある。この場合、内部エネルギーの減少量($-\Delta U$)の割り振りを書くとき次のようになる：

$$-\Delta U = -\{T\Delta S + (-p_e \Delta V) + (\Delta U - T\Delta S + p_e \Delta V)\} \quad (13)$$

$\{ \}$ の中の第1項は常に熱として、第2項は体積変化の仕事として系から外部へ出る部分で、第3項は仕事にも熱にもなり得る部分である。系の圧力 p が、一定の外圧 p_e に等しければ、式(13)は次のようになる。

$$-\Delta U = -\{T\Delta S + (-p \Delta V) + (\Delta U - T\Delta S + p \Delta V)\} \quad (14)$$

物質系の等温等圧過程で許される状態変化は、上式の $\{ \}$ 内の第3項がすべて熱として外界に出る過程、換言すれば体積変化の仕事だけが仕事として存在する過程である。式(14)を整理すると、

$$-\Delta U = -\{(\Delta U + p \Delta V) + (-p \Delta V)\} \quad (15)$$

この式の $\{ \}$ 内の第一項は熱、第二項は仕事となる部分である。等圧過程では、 $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ が成り立つので、これを上式に代入すれば、

$$-\Delta U = -\{\Delta H + (-p \Delta V)\} \quad (16)$$

従って、この過程で物質系から出る熱($-Q$)は物質系のエンタルピー減少($-\Delta H$)に等しい。この結論は、他の仕事がない時の等温等圧過程に関して前章で導いた式： $\Delta H = Q_p$ と同じものである。

上の結論を導く際に考えた過程が体積変化に関しては可逆な過程であることは案外知られていない。 $p = p_e$ という条件が可逆体積変化の条件である。これを説明してみよう。系が外界に対して正の仕事をするには、圧力は常に正だから系の体積は増加しなければならない。その為には、系の圧力 p は外圧 p_e より大でなければならない

い。もし、外圧が系の圧力と等しければ(正確には無限小だけ小さければ)、外部に対して系がなす仕事は $\int_{V_1}^{V_2} p dV$ となるだろう。しかし、実際にはそうでないで、仕事の大きさは $\int_{V_1}^{V_2} p_e dV$ にしかならない。 $p \geq p_e$ だから、後者の積分は前者のそれより小である。 $p_e = p$ の時には系のなす仕事は最大となり、可逆過程に相当する。

物質系で進行する状態変化で、物質系の体積変化の仕事を許すとすれば、それは明確な過程で行われるべきであり、そのようなものとしては、系から外界へ最大の体積変化仕事をする可逆過程がもっとも適しているといえる。

本節では系から最大の仕事を外界にとり出す観点から可逆過程を議論したが、カロリメトリー内で可逆体積変化過程が進行する場合、系の ΔV の正、負によって、仕事が負(系から外界へ)のこともあれば、正(外界から系へ)のこともあるのは当然である。

この様に、物質系で進行する等温過程は、 ΔU がすべて熱となる過程(等容の場合)か、熱と可逆体積変化仕事となる過程(等圧の場合)である。但し、これらの過程を進行させるのに何か特別の工夫を要するわけではない。むしろ、電気的工作など他の種類の仕事をさせるには化学電池を組み立てるなどの特別の工夫を要するのであって、それを一切しない、あるがままに過程を進行させればよいのである。体積変化の可逆仕事も、物質系が常に大気圧と平衡するように、力学的に系を開放して過程を進行させれば良いわけで、穏やかに過程を進行させること以外に特別の工夫を要しない。

こうして、等温過程の進行によって物質系から発生した熱エネルギーは、熱だめを経て本体の系によって受けとられ、その全体に行きわたる。今、「発生した熱エネルギー」と書いた。また、同様の表現は以前にも用いた。実際は本体の系の内部の熱エネルギーが増減したことを、正(または負)の熱エネルギーが物質系から発生し、それが本体の中に行きわたったと表現しているのであって、「負の熱エネルギー」は正しくない表現であるが、上のような了解の下に、熱エネルギーの発生という表現を続けることにする。

以上は等温過程の話であったが、非等温過程のカロリメトリーでも、物質系で進行する過程は ΔU がすべて熱となる過程(等容)、または熱と可逆体積変化仕事になる過程(等圧)である。

2.3 $\Delta U, \Delta H$ の決定

カロリメーターを定義すれば、「物質系で進行する等温または非等温の過程における物質系の内部エネルギー(またはエンタルピー)の変化を決定する為に、その変化分を熱エネルギーに変えて、外部から加えた仕事と比較

することによって定量する装置」と言える。非等温過程では $\Delta U (\Delta H)$ は熱エネルギーの増減である。一方、等温過程ではそれ以外のエネルギー形態(広義の化学エネルギー)を熱エネルギーに変えて定量するのは、すべての形態のエネルギーが熱エネルギーにだけ、現実に完全転換しようという熱エネルギーの特質に基づく。

それでは、どのようにして熱エネルギーを定量するのか? 断熱型($Q=0$)のカロリメーターを等容条件下におき、等温等容過程を本体内部の物質系で進行させた場合についてそれを説明しよう。過程の前後の物質系の状態を始状態、終状態と名付けることにする。この過程で物質系が元々持つ内部エネルギーの一部は熱エネルギーに転化するが、本体は断熱条件下にあるので、本体の温度は T_i から T_f まで変化する。内部エネルギーの変化は、

$$U(T_f, V, \text{終}) - U(T_i, V, \text{始}) = 0 \quad (17)$$

右辺がゼロであるのは、本体の系について $Q=W=0$ だからであり、系の内部でエネルギーの定量的形態変換が生じただけだからである。

もし、 $T_i < T_f$ ならば本体の系から熱エネルギーを外界へとり出し、一たん本体の温度を T_i から T_f まで下げ、ついで W^{el} だけの電気エネルギー(仕事)を本体の系に加え、これを抵抗ヒーターで熱エネルギーに変換して再び温度を T_f まで上昇させる。後の方の過程における本体の系の内部エネルギー変化は、

$$U(T_f, V, \text{終}) - U(T_i, V, \text{終}) = W^{el} \quad (18)$$

式(17)と式(18)を組み合わせると、

$$U(T_i, V, \text{終}) - U(T_i, V, \text{始}) = -W^{el} \quad (19)$$

$T_i > T_f$ の場合には、物質系が終状態で、温度が T_f の状態の本体の系に W^{el} だけの電気エネルギーを加え、これを熱エネルギーに変えて温度を T_i まで変化させればよい、この過程の本体の系の ΔU は、

$$U(T_i, V, \text{終}) - U(T_f, V, \text{終}) = W^{el} \quad (20)$$

式(17)と式(20)を組み合わせると、

$$U(T_i, V, \text{終}) - U(T_i, V, \text{始}) = W^{el} \quad (21)$$

式(19)と式(21)の左辺は本体の系の T_i における内部エネルギー変化であるが、比較している本体の二つの状態のちがいは本体内部の物質系のちがいでだけである。従って、これらの式の左辺は物質系の等温過程の ΔU に等しく、それが電気エネルギー測定で決定されたことになる。この電気エネルギーは、式(17)の過程を T_i における物質系の等温過程と、終状態の物質系をもつ本体の系の温度の T_i から T_f への変化過程に分けた時、後半の過程の ΔU ($T_i < T_f$ の場合)、または $-\Delta U$ ($T_i > T_f$ の場合)に等しく、この ΔU は前半の過程によって物質系から発生した熱エネルギーを全量熱だめから本体の系に移すことによってもたらされたのであるから、結局、 W^{el} は式

(17)の前半の物質系の等温過程の $-\Delta U(T_i < T_f$ の場合)または $\Delta U(T_i > T_f$ の場合)に等しい、つまり、温度 T_i における等温過程の ΔU が熱エネルギーを媒介として電気エネルギーの測定で決定されたことになる。

本体内部の物質系の熱容量測定では、まず、物質系を含む等容条件下の本体の系に電気エネルギー W_1^{e1} を加え、内部で熱エネルギーに変え、本体の温度を T_i から T_f に変化させる。この過程の ΔU は、

$$U(T_f, V, \text{充}) - U(T_i, V, \text{充}) = W_1^{e1} \quad (22)$$

次に、本体の系から物質系を除いた空(から)の本体に電気エネルギー W_2^{e1} を加え、やはり温度を T_i から T_f まで変化させる時、空の本体の ΔU は、

$$U(T_f, V, \text{空}) - U(T_i, V, \text{空}) = W_2^{e1} \quad (23)$$

以上2式で、「充」と「空」はそれぞれ物質系が存在する場合と存在しない場合を示す。一般に、次の関係式が成り立つ。

$$U(T, V, \text{空}) + U(T, V, \text{物}) = U(T, V, \text{充}) \quad (24)$$

従って、式(22)と(23)より、

$$U(T_f, V, \text{物}) - U(T_i, V, \text{物}) = W_1^{e1} - W_2^{e1} \quad (25)$$

ここで「物」は物質系を示す。

T_i における物質系の等容熱容量 $C_V(T_i)$ は、

$$C_V(T_i) = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \left\{ \frac{U(T_f, V, \text{物}) - U(T_i, V, \text{物})}{\Delta T} \right\} \quad (26)$$

として求められる。ここで、 $\Delta T = T_f - T_i$ である。

以上すべての説明は等容過程で行ったが、等圧過程も同様に取扱うことができる。通常、固体、液体の熱容量は等圧熱容量として測定される。

等容条件下の本体の例は厚い壁をもつアネロイド型ポンベカロリメーター本体で、この場合は物質系も等容条件下におかれる。物質系が等容で本体が等圧条件下で作動するカロリメーターの例としては多くの攪拌液型ポンベカロリメーターがある。物質系も本体も等圧条件下にあるカロリメーターは数多い。

断熱型以外のカロリメーターについては次章以降で説明する。

3. 本体の熱的環境によるカロリメーターの分類

そもそも、カロリメーターという術語自体、定義が確定していない。「——カロリメーター」と言う時には、カロリメーター本体とそれの熱的環境を形成するための部分などのその他の部分を含む装置の全体を指すのであるが、本講でいうカロリメーター本体だけを指すこともある。本講では前者を選択しているが、後者の例も少なくないので注意を要する。

カロリメーターには、視点によって、種々の分類法が成り立つ。本章ではまず、カロリメーター本体を熱力学系と見る立場から、本体と外界の間の熱移動のモードによる分類を行ない、次章ではその他の視点による分類を行なうことにする。なお、本章で扱う各タイプのうち主要なものは、次回にもう一度、詳細に取扱う予定である。なお、各タイプの名称は必ずしも確定していない現状であるが、有力なものを挙げるように努めた。

3.1 断熱型カロリメーター

本体と外界の熱の出入りを一切許さないタイプである。本体内部での過程の進行によって、本体の温度が変化するので、外界の温度を調節して、本体との温度差が常にゼロになるように保つ。

熱容量測定用のカロリメーターにはこのタイプのもが多い。検出不可能な熱リークの防止が正確な結果を得る上で重要である。Fig.2は松尾ら²⁾の低温用断熱型熱容量測定用カロリメーターの断面図である。本体である試料容器に対する直接の外界は内部シールドで、両者の間の断熱条件は、内部シールドの温度を調節して温度差をゼロにし、外部ジャケットの内側を高真空に保ち、本体と内部シールドの間のリード線は、熱容量を小さく熱抵抗を大きくするため細い線を使用し、試料容器と内部シールド内面をメッキするなどして、保持している。

3.2 補償断熱(等温)型カロリメーター

本体に対する外界の温度を一定に保ち、本体の内部に物質系から発生した熱エネルギーを補償(消去)するためのデバイスを設けて、系の温度を外界と同一に保ち、断熱条件を実現する。等温過程にも、非等温過程(投下法)

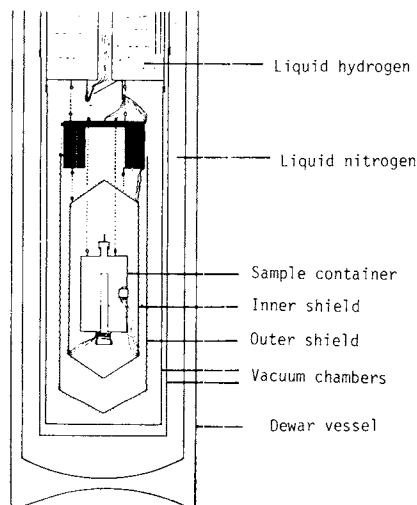


Fig. 2 Lower portion of a low temperature adiabatic heat capacity calorimeter (Matsuo et al.).

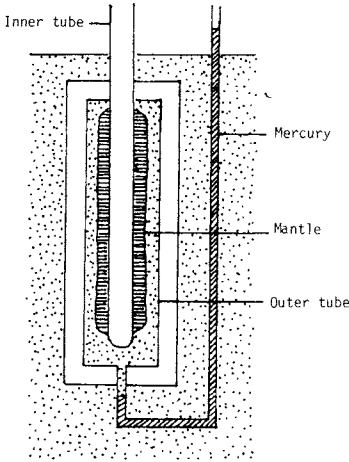


Fig. 3 Schematic drawing of a phase-change calorimeter.

にも適用しうる。補償の方式により、いくつかの種類に分れる。

3.2.1 相変化 (phase-change) カロリメーター

本体は Fig. 3 にモデル的に示すように、二重管構造で、内管で物質系の変化が生じ、外管内の内管に接する部分は融点温度の固体マントルが存在し、残りの部分は同じ物質の液体で満たされ、液体は外管の下部で水銀シールされている。本体は空間を隔てて、本体外管内の物質と同じ物質の固-液平衡混合物で囲まれているので、本体と外界は常に同一温度にあり、作動温度もこの温度に固定されている。物質系の状態変化で生じた熱エネルギーは内管内の固-液混合物に吸収され、熱エネルギーは内管内の固-液混合物の体積の増減に変換される。本体の温度は過程進行中も不変なので、等温 (isothermal) カロリメーターと呼ばれることも多い。本体内および外界に用いる物質としては、水 (mp 273.15 K)、ジフェニルエーテル (mp 300.1 K) がよく知られている。

3.2.2 加熱と冷却をバランスさせるタイプ

このタイプの一つは、混合熱測定用カロリメーターである。混合過程の ΔH は一般に小さく、一方、効果的な攪拌が必要である。攪拌による摩擦熱 (力学エネルギーの変換で生じた熱エネルギー) を補償 (消去) しなければ正確な結果は得られない。そこで、Fig. 4 にモデル的に示した村上³⁾のカロリメーターでは、本体にヒーターと、ペルチエ素子で冷却した冷却部を設け、混合過程の前後では、攪拌による摩擦熱とヒーターからのジュール熱で、ペルチエ効果による冷却効果を相殺して、本体の温度を外界と同一に保ち、混合時に発生する熱エネルギーは発生速度に応じてヒーターへの電力を調節して、本体と外界を同一温度に保つ。ヒーターへの電気エネルギー

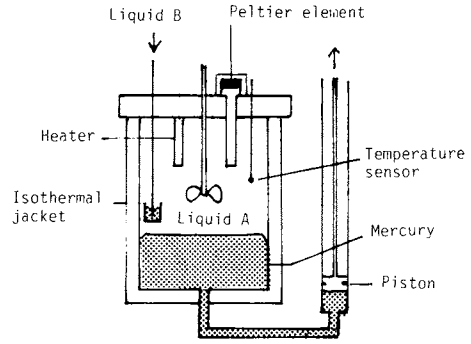


Fig. 4 Schematic drawing of a compensating adiabatic mixing calorimeter (Murakami *et al.*).

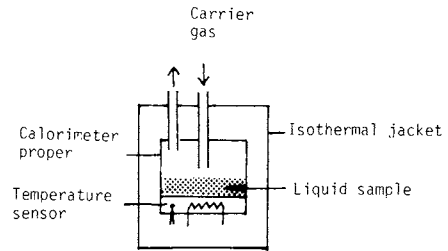


Fig. 5 Schematic drawing of a compensating adiabatic vaporization calorimeter (Kusano and Saito).

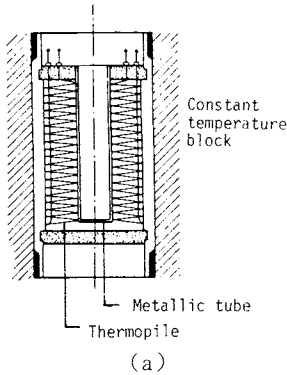
の増減量から、混合エンタルピーが直接に求まる。

蒸発熱あるいは昇華熱測定用カロリメーターにも、このタイプのものがある。Fig. 5 にモデル的に示した草野⁴⁾のカロリメーターでは、本体は 298.15 K の等温壁に空気層を介して囲まれ、本体にキャリアガスを導入して蒸発過程を進行させると、そのままでは本体の温度は低下する。そこで、本体内部のヒーターに電気エネルギーを供給して、本体の温度を外界 (等温壁) と同一に保つ。蒸発過程の ΔH は補償に用いた電気エネルギーから求められる。

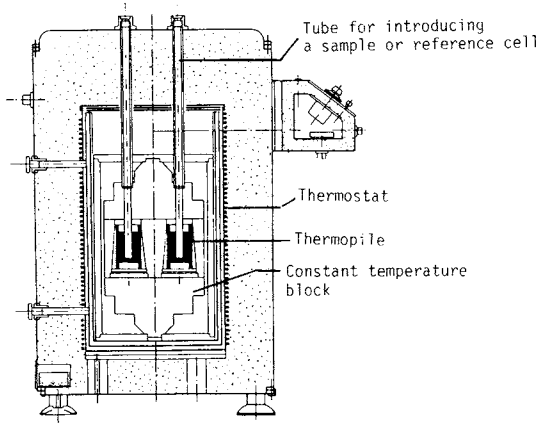
3.3 伝導型 (conduction type) カロリメーター

本体と一定温度の外界をサーモパイルや半導体熱電素子で熱的に接続し、これらを熱の流路として、同時に熱流束 (速度) に比例する温度差検出のセンサーとして利用するカロリメーターである。熱流型 (heat-flow type) ということもある。Fig. 6 はサーモパイルを用いる Calvet ミクロカロリメーターの断面図である。サーモパイルは 2 種の金属線 A, B を ABABAB...AB と接続したもので、多数の熱電対を直列結合したものと考えればよい。各接続部は交互に本体外壁と外界内壁に熱的に接続される。

本体内部で等温過程が進行する前後には本体は外界と



(a)



(b)

Fig. 6 Cross-sectional view of a Calvet microcalorimeter (ambient to 473 K type).

- (a) Thermopiles between a calorimeter proper and a constant temperature block.
- (b) The whole calorimeter.

同一温度にある。過程の開始によって本体内に熱エネルギーが生じ、本体の温度は変化する。かくして生じた本体と外界の温度差によって、熱エネルギーは本体と外界の間を流れ、同時にサーモパイルには温度差に比例した熱起電力が発生する。熱起電力も、熱流速 (dQ/dt) も温度差に比例し、Fig. 7 に示すように、過程の開始による熱起電力の変化分の時間に関する積分、すなわち、Fig. 7 の面積 A_1 は、熱流速の時間に関する積分に比例する。過程終了後、十分に時間が経過すれば、本体の温度が過程前の値に復帰するから、熱流速の時間に関する積分は過程で生じた熱エネルギーの総量に等しい。比例定数は電気エネルギーを本体内の抵抗ヒーターに供給して行なう較正実験で決める。天谷ら⁹⁾の伝導型カロリメーターには、熱電素子として半導体サーモモジュールが用いられている。

一般に、伝導型カロリメーターは本体の外界を形成す

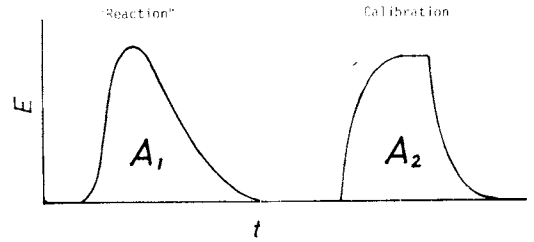


Fig. 7 Schematic drawing of output potential difference vs. time curves from a conduction type calorimeter.

る固体ブロックの熱容量を大きくとり、その中に2個の本体を幾何学的に対称な位置に配置し、二つの熱電素子の熱起電力を差動的に検出して、ブロックの周囲温度(室温)の変動の影響を相殺し、基線の安定性を向上させる。このタイプを双子型(twin type)という。このようにして、伝導型は長時間にわたる微小な内部エネルギー変化(あるいはエンタルピー変化)を測定するのに適している。通常、等温過程の測定に用いられるが、投下法で非等温過程の測定に用いられることもある。

3.4 等温壁型(isoperibol)カロリメーター

本体の周囲に、空間を隔てて一定温度 T_0 のジャケット(シールド)が存在した構造で、本体は T_0 に近い温度で作動する。等温ジャケット型(isothermal jacket type)とも、等温シールド型(isothermal shield type)ともいう。反応系の等温過程の測定に広く用いられるが、非反応系の測定にも用いられることもある。

本体と外界の間には常にゼロでない温度差が存在し、両者の間にはNewtonの法則: $dQ/dt = h(T_0 - T)$ 、但し h は冷却定数、に従って熱の流れがある。通常、このタイプでは h をできるだけ小さくして、測定期間中の Q を小さく抑え、 Q の大きさを温度対時間曲線から求め、この分を補正して、 $Q=0$ の断熱条件の場合に準じた取扱いをする。

Fig. 8 に示したのは筆者ら⁶⁾の等温壁型燃焼熱カロリメーターである。また、Fig. 9 にはWadsöら⁷⁾の溶液反応熱カロリメーターの本体を示してあるが、これも等温壁型である。

等温壁型の特徴は、温度制御すべき部分が外界のみという構造上の簡単さにもかかわらず、高正確度の測定が可能なことである。燃焼エネルギー測定はほとんど、このタイプのカロリメーターで行なわれているが、それが正しく行なわれた時の不正確度(不精密度と系統誤差を総合したものは)±0.02%程度に過ぎない。これは各種カロリメーターの中で最良のものである。

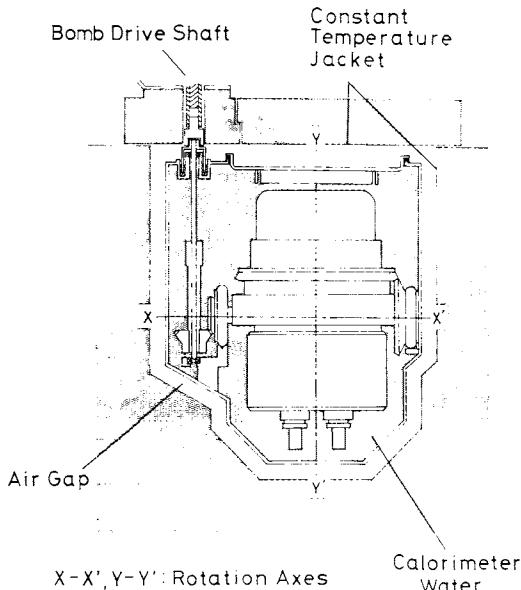


Fig. 8 Cross-sectional view of a rotating bomb combustion calorimeter (Sakiyama *et al.*).

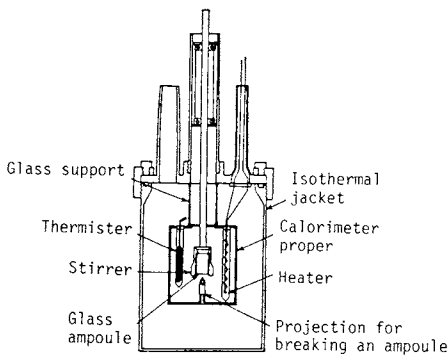


Fig. 9 Cross-sectional view of a solution-reaction calorimeter (Sunner and Wadsö).

4. その他の基準によるカロリメーターの分類

4.1 物質移動による分類

(a) バッチ (batch) タイプ

物質系は始めから本体の内部に存在し、熱エネルギー測定終了時まで本体の外に出ないタイプ、すなわち、本体と外部の間に物質移動が存在しないタイプである。Fig. 1 のモデル図の物質系はバッチタイプのそれである。主として液体、固体の燃焼エネルギーを測定する燃焼ボンベカロリメトリー (bomb combustion calorimetry) や、固体物質の熱容量測定はこのタイプの典型的なものである。

(b) フロー・バッチ (flow-batch) タイプ

外部から本体への物質移動を測定期間内の一定時間だ

け許すタイプである。但し、気体物質の燃焼エンタルピーを測定するフレイム (flame) カロリメトリーのように、測定期間の前後でも、酸化剤気体か、試料気体の一方だけは本体を流通し、反応期の一定時間内のみ他方の気体を導入するタイプもこれに含まれる。液体、固体物質への気体の溶解 (あるいは反応)、気体を発生する化学反応、パルスの注加による液体の混合、溶液の希釈、固体への気体の吸着と脱着、液体の蒸発、固体の昇華、投下法エンタルピー測定などが、このタイプに含まれる。

反応系の等温過程の場合の物質系は、バッチ型とはちがって、Fig. 10 にモデル的に示すように一部は本体の外部にある。外部物質系は外界と熱交換せず、その温度は本体の始状態の温度 T_i に常に保たれる。反応物 (の一部) は Fig. 10 のモデル図の矢印が示すように、外部物質系から本体の内部物質系に入り、ここで反応的過程が等温的に進行し、発生した熱エネルギーはすべて、一たん外部の熱だめに移る。生成物は温度 T_f で内部物質系を出て、別の外部物質系に入る。もちろん、外部との関係が出入のうちの一方だけという物質系もあるが、それらは Fig. 10 の物質系の変種として扱うことができる。外部の物質系との間の物質移動が終了し、内部物質系での反応的狀態変化が終了すると、生じた熱エネルギーが全量、再び本体の系に戻り、本体の温度変化の過程が開始する。

物質系の反応的過程も、本体の過程も、等圧条件下で進行し、本体の系は熱だめに接続される時以外は完全に断熱されているとして、フロー・バッチ型カロリメーターのエネルギー収支を調べてみよう。この場合には、本体の系と物質系全体を包含する大きな系 (これを集成系 collective system と呼ぼう) を考える。

物質系で反応的等温過程が進行して、発生した熱エネルギーが本体に与えられ、本体の温度が T_i から T_f へ変

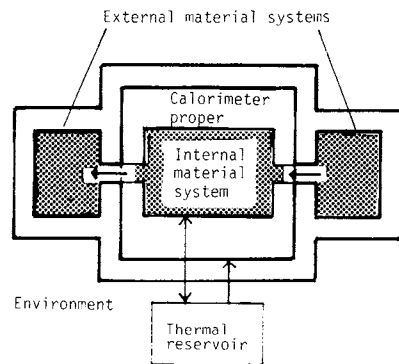


Fig. 10 Schematic drawing of a calorimeter proper system with a material system extended to the outside.

化したとする。集成系のエンタルピーは各部分のエンタルピーの和であるから、集成系のエンタルピーの変化は、 $H(T_f, \text{後, 本体}) + H(T_i, \text{後, 外部物質系})$

$$\begin{aligned} & -H(T_i, \text{前, 本体}) \\ & -H(T_i, \text{前, 外部物質系}) = 0 \quad (27) \end{aligned}$$

ここで前、後は物質系の反応的過程の前、本体の過程の後、をそれぞれ表す。右辺がゼロになるのは、これら二つの過程では Q も体積変化以外の仕事 W も集成系に関してゼロだからである。

$T_i > T_f$ (吸熱過程)であったとしよう。反応的過程終了後の状態で、温度 T_f の本体の系に電気エネルギー W^{el} を加え、内部で熱エネルギーに変えて、本体の温度を T_i に戻したとする。この時のエンタルピー変化は、

$$H(T_i, \text{後, 本体}) - H(T_f, \text{後, 本体}) = W^{el} \quad (28)$$

式(27)と式(28)より、

$$\begin{aligned} & H(T_i, \text{後, 本体}) - H(T_i, \text{前, 本体}) \\ & + H(T_i, \text{後, 外部物質系}) \\ & - H(T_i, \text{前, 外部物質系}) = W^{el} \quad (29) \end{aligned}$$

左辺の最初の2項の部分は本体内部の物質系の反応的過程前後の ΔH に等しい：

$$\begin{aligned} & H(T_i, \text{後, 本体}) - H(T_i, \text{前, 本体}) \\ & = H(T_i, \text{後, 内部物質系}) \\ & - H(T_i, \text{前, 内部物質系}) \end{aligned}$$

また、全物質系は内部物質系と外部物質系から成り、結局、

$$H(T_i, \text{後, 全物質系}) - H(T_i, \text{前, 全物質系}) = W^{el} \quad (30)$$

となり、物質系の反応的過程の ΔH が電気エネルギーの測定によって求められることになる。 $T_i < T_f$ の場合についても、同様な扱いをすることができる。

非反応系のフローバッチ的カロリメトリーである投下法では、温度 T_i の本体は最初は内部に物質が存在せず、外部物質系は異なる温度 T に保たれている。外部物質系から物質が等圧の断熱条件下で本体に移動すると、物質と共に熱エネルギーが本体にもちこまれる。本体が断熱条件下で本体の過程を進行させ、(本体+物質)の温度が T_f まで変化したとすると、本体のエンタルピー変化は、

$$\begin{aligned} & \{H(T_f, p, \text{物}) + H(T_f, p, \text{空})\} - H(T, p, \text{物}) \\ & - H(T_i, p, \text{空}) = 0 \quad (31) \end{aligned}$$

ここで、物、空は、それぞれ、物質、空の本体を示す。 $T_i < T_f$ ならば、非反応的過程後の本体の温度を T_f から T_i まで下げ、電気エネルギー W^{el} を本体に加え、熱エネルギーに変えて、温度を再び T_f に戻したとする。この時の本体のエンタルピー変化は、

$$\begin{aligned} & \{H(T_f, p, \text{物}) + H(T_f, p, \text{空})\} - \{H(T_i, p, \text{物}) \\ & + H(T_i, p, \text{空})\} = W^{el} \quad (32) \end{aligned}$$

式(31)と(32)より、

$$H(T, p, \text{物}) - H(T_i, p, \text{物}) = W^{el} \quad (33)$$

となり、移動した物質の温度 T_i と T の間のエンタルピー差が電気エネルギーの測定で決まる。 $T_i > T_f$ の場合も同じ様に扱える。

(c) 連続フロー型

外部から本体への物質の流入を、一たん開始したら、連続的に行なうタイプである。気体、液体の混合エンタルピー、熱容量の測定、溶液への連続的滴定などがこれに入る。通常、断熱された管内を物質が流通しつつ過程が進行し、エンタルピー変化分の熱エネルギーが物質に移った下流側の一点で、過程前後の温度差が定常値になるのを待って、それを測定する。温度上昇1K当りの ΔH は電気エネルギーで校正する。

4.2 本体内部の伝熱機構による分類

物質系から発生した熱エネルギーを本体の全体に分散させ、本体の温度を均一化する方法としては、本体の中に液体(水のことが多い)を入れ、効果的に攪拌する攪拌液型と、熱伝導性の良い金属で本体を作ったアネロイド型とがある。溶液反応カロリメトリーや混合熱カロリメトリーでは、反応液あるいは溶液が攪拌液を兼ねる。真空断熱式のカロリメーターは本体からの蒸発のおそれがある攪拌液型を用いず、専らアネロイド型である。

4.3 温度変化のモードによる分類

非反応系のカロリメトリーには、温度を開けつ的に変化させるものと、連続的に変えるものがある。熱容量測定は多くの場合、開けつ法で、本体の温度が一定になってから、電気エネルギーを加えて加熱し、再び温度が一定になるのを待つ。

連続的に温度を変化させる方式は走査カロリメトリー(scanning calorimetry)といい、双子型のものが多い。試料側本体と基準側本体を常に同一温度に保ちつつ温度を変化させる時の、二つの本体への仕事差(電力差)を連続的に測定する。熱分析機器にも分類される、いわゆるDSCの他、生化学用の高感度走査型が最近開発されている。

(原稿を読んで貴重な意見をよせて下さった長友松尾隆祐氏に感謝します)

文 献

- 1) G. Boureau and O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 543 (1977).
- 2) T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 785 (1971).
- 3) R. Tanaka, S. Murakami, and R. Fujishiro,

- Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 2107 (1972).
- 4) 草野一仁, 斎藤義弘, 宮崎大学工学部研究報告, No. 23, 1 (1977).
 - 5) 天谷和夫, 荻原清市(未発表). 但し, 既に製品化されている.
 - 6) M. Sakiyama, T. Nakano, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1705 (1975).
 - 7) S. Sunner and I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* **13**, 97 (1959).
 - 8) 石井思雄, 小沢丈夫, 本誌 **9**, 43 (1982).
- 参 考 文 献
- 1) 日本化学会編, “新実験化学講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力”, 丸善 (1977).
 - 2) 工化, **69**, 1563-1598 (1966) (「熱測定の基礎と応用」特集).
 - 3) F. D. Rossini (ed.), “Experimental Thermochemistry”, Interscience, New York (1956).
 - 4) H. A. Skinner (ed.), “Experimental Thermochemistry, Vol. II”, Interscience, New York, (1962).
 - 5) J. P. McCullough and D. W. Scott (eds.), “Experimental Thermodynamics, Volume I, Calorimetry of Non-reacting Systems”, Butterworth, London (1968).
 - 6) S. Sunner and M. Månsson, “Experimental Chemical Thermodynamics, Volume 1, Combustion Calorimetry”, Pergamon, Oxford (1979).

○熱伝導率測定の標準物質

最近, IUPAC物理化学部門物理化学測定標準委員会から流体の熱伝導率測定の標準物質の推奨が発表された¹⁾. 推奨された物質は, Ar (g), N₂ (g), Ne (g), He

(g), H₂O (l), およびフタル酸ジメチル (l) で, それぞれ圧力 10⁵ Pa のものである. それぞれ異なる温度域で測定装置の校正などに用いる.

- 1) *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 1863-1877 (1981).