

初心者のためのカロリメトリー

II. 等温過程のカロリメトリー

崎 山 稔*

1. エネルギー当量

1.1 電気校正

前回¹⁾の本講の内容は「カロリメーターの熱力学」とも言うべきもので、任意の過程の内部エネルギー(またはエンタルピー)の変化が、カロリメーターを用いて、熱エネルギーを媒介として、どの様に決定されるかを原理的に説明した。今回は等温過程に話を限って、この問題を更に具体的に説明するのであるが、前回と同様に、過程の具体的内容にはほとんど触れないで、反応進度(extent of reaction)の変化として抽象的に把握するだけに止める。また、カロリメーター本体を省略して本体と書くのも前回と同じである。更に、今回は、本体が常に等圧条件下におかれているものとする。従って、本体については、第一法則はエンタルピーを用いて記述することになる。

上記の反応進度(extent of reaction)は本来、化学反応に対して定義される量である。すなわち、化学反応を

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1)$$

と書くと、反応進度 ξ は物質Cについて、

$$\xi = \{n_C(\xi) - n_C(0)\} / \nu_C \quad (2)$$

で定義される。先ず、式(1)でBは反応に直接関与し、反応方程式に出て来る物質で、 ν_B はその化学量論数(stoichiometric number)である。例えば、反応： $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ について言えば、Bは H_2 、 O_2 、および H_2O で、 $\nu(\text{H}_2) = -2$ 、 $\nu(\text{O}_2) = -1$ 、そして $\nu(\text{H}_2\text{O}) = +2$ である。次に、式(2)では、 $n_C(\xi)$ は進度 ξ における物質Cの物質質量(amount of substance, 単位: mole)で、 $n_C(0)$ は $\xi = 0$ の時の値である。 $n_C(0)$ は定数であるから、 ξ の微小変化に対して、

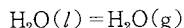
$$dn_C(\xi) = \nu_C d\xi \quad (3)$$

が成り立ち、有限の大きさの ξ の変化 $\Delta\xi$ に対して、

$$\Delta n_C(\xi) = \nu_C \Delta\xi \quad (4)$$

が成り立つ。反応に関与するすべての化学種の増減量は一つの変数の変化量 $\Delta\xi$ で記述できる。

化学反応以外の過程については、例えば水の蒸発は、



と表わし、形式的に化学反応と同じ扱いをすることができる。き、進度 ξ を用いることができる。

断熱型カロリメーターの本体内部の物質系(前回の Fig. 1 参照)で、発熱の過程が進度 ξ_i から ξ_f まで進行し、本体の温度が T_1 から T_2 まで上昇したとする。なお、本章では物質系が一定容積の条件下にあるとして話を進めるが、一般性を失うことはない。Fig. 1 (a)に示すように、物質系を含む本体全体の熱力学的状態変化(1→2)は、進度が変化する等温過程と、進度が一定で温度だけが変化する過程の組合せとして表わすことができるが、それには1→3→2と1→4→2の二つの経路をとることが可能である。前者の経路は前回に説明したもので、1→3の等温過程で、広義の化学エネルギーの消費(dissipation)によって物質系から生じた熱エネルギーを一たん外部の熱だめにとり出し、再び進度 ξ_f の物質系を内蔵する本体に戻して、第2の過程(3→2)を進行させる。本体を下つき文字CPで表わすと、この時のエンタルピー変化は、

$$\Delta H_{CP}(1 \rightarrow 2) = \Delta H_{CP}(1 \rightarrow 3) + \Delta H_{CP}(3 \rightarrow 2) \quad (5)$$

となり、一方、本体は断熱系($Q=0$)で体積変化仕事以外の仕事 W' もゼロであるから、

$$\Delta H_{CP}(1 \rightarrow 2) = 0 \quad (6)$$

従って、

$$\Delta H_{CP}(1 \rightarrow 3) = -\Delta H_{CP}(3 \rightarrow 2) \quad (7)$$

次に、進度 ξ_f の物質系を内蔵する温度 T_1 の本体に W^{el} だけの電気エネルギーを外部から加え、これを本体

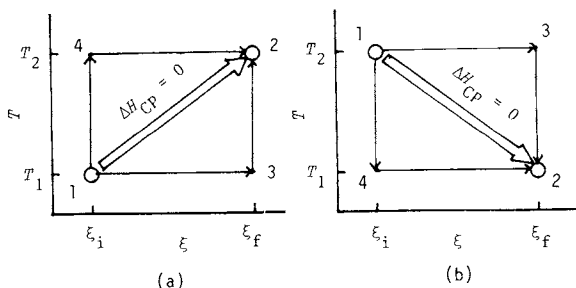


Fig. 1. Alternate paths for (a) exothermic and (b) endothermic processes

* 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

内で消費して熱エネルギーに変え、本体の温度を T_1 まで変化させたとすると、この変化は熱だめから熱エネルギーを本体に戻した先程の過程(3→2)を電気エネルギーを用いて行なったことになり、

$$\Delta H_{CP}(3 \rightarrow 2) = W^{el} \quad (8)$$

が成り立つ。 $\Delta H_{CP}(1 \rightarrow 3)$ は物質系の等温過程で生じた熱エネルギーが外部熱だめへ移動したことによる本体のエンタルピー変化であるから、物質系の内部エネルギー変化 $\Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_1)$ に等しい。この過程の熱移動を Q_{13} で表わすと、第一法則に基づいて、

$$\Delta H_{CP}(1 \rightarrow 3) = Q_{13} = \Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_1) \quad (9)$$

結局、

$$\Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_1) = -W^{el} \quad (10)$$

となり、物質系の等温過程の ΔU が電気エネルギーの測定を通じて決定されたことになる。

物質系の等温過程が吸熱的である場合も、Fig. 1(b)を用い、式(8)が $\Delta H_{CP}(3 \rightarrow 2) = -W^{el}$ に変わり、以後の式がそれに応じて符号が変わるだけで原理的には不変である。

もう少し実際に考えてみると、過程(3→2)を電気エネルギーで正確に再現するのは現実的ではない。そこで、温度が T_1 に近い T'_1 で、物質系の進度が ξ_i の本体に電気エネルギー W_f^{el} を加え、これを熱エネルギーに変えて、本体の温度を T_2 に近い T'_2 まで変化させ、本体のエネルギー当量(energy equivalent) ϵ_f を次式によって決定する。

$$\epsilon_f = W_f^{el} / (T'_2 - T'_1) \quad (11)$$

このように、大きさのわかった仕事を外部から加えて、エネルギー当量を決定することを、カロリーメーター本体の較正(calibration)という。

過程(2→3)を進行するのに必要な電気エネルギー(仕事) W^{el} は次の式で算出する。

$$\begin{aligned} W^{el} &= \epsilon_f (T_2 - T_1) \\ &= W_f^{el} (T_2 - T_1) / (T'_2 - T'_1) \end{aligned} \quad (12)$$

結局、温度 T_1 の物質系の等温過程に対する内部エネルギー変化は、

$$\Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_1) = -W_f^{el} (T_2 - T_1) / (T'_2 - T'_1) \quad (13)$$

となる。

較正実験は本番の実験での温度上昇が大凡わかっているれば、進度 ξ_i の物質系を内蔵する本体に対しても行なうことができる。温度が T_1 に近い T'_1 の、このような本体に電気エネルギー W_i^{el} を加えて、温度を T_2 に近い T'_2 まで変化させたとすると、本体のエネルギー当量 ϵ_i は、

$$\epsilon_i = W_i^{el} / (T'_2 - T'_1) \quad (14)$$

となり、結局、過程(1→4)と過程(4→2)を組み合わせ、先程の場合と同様の手続きで、温度 T_2 における

物質系の内部エネルギー変化が次のように求まる。

$$\Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_2) = -W_i^{el} (T_2 - T_1) / (T'_2 - T'_1) \quad (15)$$

エネルギー当量は物質系を含む本体の熱容量にはほぼ等しい量である。例えば、断熱型でも、内部に液体とそれが蒸発しうる空間とが存在する場合には、温度上昇による蒸発の寄与が加わる筈である。エネルギー当量は数K以内の小さい温度範囲ならば温度によらず一定とみなすことができる。本講ではこの近似が十分に成り立つものとして話を進める。

1.2 化学較正

本体の内部で標準化学反応^{*1}を進行させ、化学エネルギーを熱エネルギーに変えて、本体の較正を行なうことを化学較正という。所定の標準化学反応を進度 ξ'_i から ξ'_f まで進行させ、本体の温度が T'_1 から T'_2 まで変化したとする。この反応が発熱的ならば、Fig. 2のような温度対進度図が書ける。反応に関与する主要物質(標準物質)の1gあるいは1mol当りの標準化学反応の ΔU または ΔH は、限られた範囲内での温度依存性と共に、予め電気較正したカロリーメーターを用いて、例えば米国のNBSのような国立研究機関で、正確に決定してあるので、Fig. 2の過程1→3および4→2の等温過程に対する物質系の ΔU 、従って本体の ΔH は、それぞれ次式で算出できる。

$$\begin{aligned} \Delta H_{CP}(1 \rightarrow 3) &= m \Delta U_r(\xi'_i \rightarrow \xi'_f, T'_1) / M \\ &= n \Delta U_r(\xi'_i \rightarrow \xi'_f, T'_1), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{CP}(4 \rightarrow 2) &= m \Delta U_r(\xi'_i \rightarrow \xi'_f, T'_2) / M \\ &= n \Delta U_r(\xi'_i \rightarrow \xi'_f, T'_2) \end{aligned} \quad (17)$$

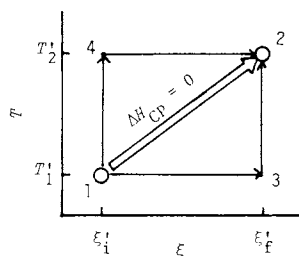


Fig. 2. Alternate paths for an exothermic standard chemical reaction used to calibrate an adiabatic calorimeter proper

ここで、 m 、 M 、 n はそれぞれ、標準物質の質量、モル質量、および物質量で、 ΔU_r は標準化学反応のモル内部エネルギー変化である。

従って、エネルギー当量は、

$$\epsilon_i = -n \Delta U_r(\xi'_i \rightarrow \xi'_f, T'_2) / (T'_2 - T'_1) \quad (18)$$

^{*1} 標準化学反応の標準は標準物質を用いて所定の条件下で反応を進行させることを意味し、熱力学的標準状態とは無関係である。

$$\epsilon_f = -n\Delta U_r(\xi'_i \rightarrow \xi'_f, T'_1)/(T'_2 - T'_1) \quad (19)$$

によって求めることができる。すなわち、化学較正では標準化学反応の開始温度の ΔU_r のデータを用いるか、あるいは終了温度の ΔU_r のデータを用いるかによって、一回の実験から、 ϵ_i と ϵ_f のいずれをも求めることができる(もっとも、実際には、エネルギー当量を正確に決めるために、較正実験を数回、くり返して行なうのである)。

現在まで標準化学反応として IUPAC から公認されているのは、燃焼ボンベカロリメトリーに対する酸素中での安息香酸の燃焼反応と、気体(蒸気)の燃焼エンタルピー測定用のフレイムカロリメーターに対する、酸素中での水素の燃焼反応、の二つである。

2. 等温壁カロリメトリー

2.1 特徴

前回に説明したように、等温壁型カロリメーターは、本体を一定温度の等温壁が取り囲み、その本体の内部で ΔU あるいは ΔH を測定すべき物質系の過程が進行するカロリメーターである。従って、測定期間中はほとんど常に本体と外界の等温壁との間には温度差が存在し、熱移動が起る。但し、この熱移動は次のにべる伝導型ほどは著しくしない。

前回の Fig. 8 と Fig. 9 はいずれも等温壁型の実例であるが、水恒温槽($\pm 1\text{mK}$ 位の安定性をもつ)に浸った等温ジャケット内に空気層を隔てて本体が存在する。等温壁で囲まれた空気層では、厚さが10数mm程度ならば、常温では対流の寄与をふくめて Newton の冷却法則がほぼ成り立つことが知られており、これらのカロリメーターでもそのような配慮がされている。本体は熱伝導率の低い材料でジャケット内に保持されている。搅拌器の支持棒、ヒーターのリード線、温度測定素子の支持部あるいはリード線など、本体と外部の間の熱移動の経路が存在するが、本体の外部で、できるだけジャケット温度になじませるか、それが困難な場合には途中で熱伝導率の低い材料を用いて室温変動の影響を除くようにしてある。

等温壁型の設計上の要件は本体と等温壁の間の熱移動が Newton の冷却法則(Newton's cooling law)を満たすことである：

$$dQ/dt = h(T_j - T) \quad (20)$$

ここで、 T , T_j はそれぞれ、本体と等温壁の温度で、 h は熱移動係数である。実際のカロリメーターでは、例えば搅拌液型は搅拌器で力学エネルギーが、抵抗温度センサーで電気エネルギーが消費されて熱エネルギーが発生しているので、本体で本番の過程あるいは較正の過程が進行していない時の本体のエンタルピーは次式で表わされる時間的変化をする。

$$dH/dt = h(T_j - T) + P^\circ \quad (21)$$

ここで、右辺の第2項の P° は上記の定常熱源からの熱エネルギー発生速度である。もし、 P° がゼロならば無限大時間経過後、温度は T_j に一致し、 $dH/dt = 0$ となる。しかし、 $P^\circ \neq 0$ の場合には、上式で $dH/dt = 0$ において得られる収斂温度(convergence temperature) $T_\infty (= T_j + P^\circ/h)$ に向って本体の温度は動いて行く。 T_∞ を用いると式(21)は、

$$dH/dt = h(T_\infty - T) \quad (22)$$

となり、エネルギー当量を用いて $dH/dt = \epsilon(dT/dt)$ と書くと、 ϵ を温度によらず一定として、温度 T は、

$$T - T_\infty = (T_0 - T_\infty) \exp\{-(h/\epsilon)t\} \quad (23)$$

に従って、温度は T_∞ に近接して行く。ここで、 T_0 は $t = 0$ での温度である。

等温壁カロリメトリーは、本体の温度が T_∞ に向って

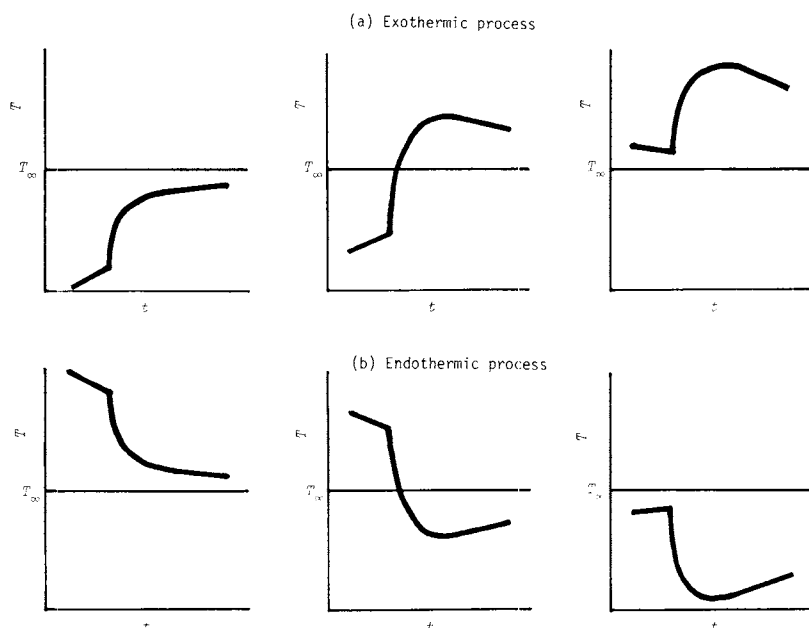


Fig. 3. Possible temperature vs. time curves for isoperibol calorimetry

変化する途中で問題の過程を進行させ、それに基づく温度対時間曲線の変化を測定し、較正実験の結果と合わせて、問題の等温過程の ΔU , ΔH を決定しようとするものである。温度変化のパターンとしては Fig. 3 に模式的に示したものが考えられるが、原理的には、いずれを採用しても構わない。

実験は時間の経過の順に、前期(initial period, fore-period), 主要期(main period, reaction period), および後期(final period, after-period)の三期に分ける。主要期は本番の過程, あるいは較正の過程がその中に包含され, その熱的影響が十分に終息しうだけの長さを持つ必要がある。十分な長さかどうかは, 主要期の長さを変えて後期での Newton の冷却法則の成立を調べるか, 後述する断熱温度上昇が一定値になっているかどうかを調べればよい。前期と後期は本体の熱的特性を評価するのに必要な時期で, 両期を合わせて評価期(rating periods)という。それぞれ, 本体の熱的特性を必要な精度で評価できるだけの長さが必要であるが, 必ずしも同じ長さである必要はない。

2.2 電気較正によるカロリメトリー²⁾

定圧条件下の本体内の定容の物質系で化学反応が進行した場合, その反応が一定温度 T_h で進行した時の物質系の ΔU を求めて見よう。この場合, ①反応進行の結果, 反応物(の一部)が消失し, 新たな物質が生成するので, 反応の前後でエネルギー当量が異なり, ②定常熱源からの熱エネルギー発生速度が, 主要期の一時点で, P° から $(P^\circ + \Delta P^\circ)$ に変化するものとする。例えば, 回転式ボンベカロリメーターの回転の開始を②の例として挙げることができる。主要期を発熱反応を例にとって Fig. 4 に

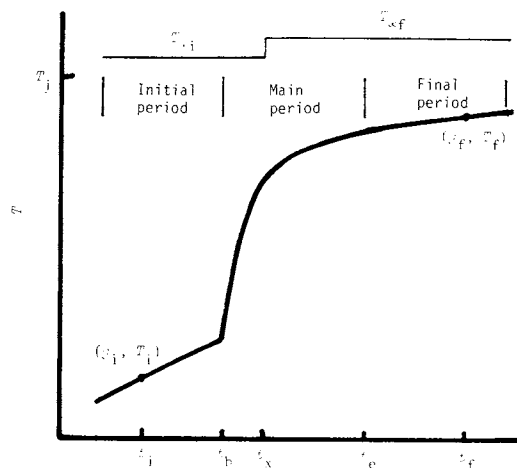


Fig. 4. Schematic drawing of a temperature vs. time curve for an exothermic process in an isoperibol calorimeter proper

示したように時点 t_b から t_e までの期間とする。

前期と後期の本体のエンタルピー変化速度はそれぞれ, 次の2式で表わされる。

$$\text{前期: } dH/dt = \epsilon_i (dT/dt) = h(T_j - T) + P^\circ \quad (24)$$

$$\text{後期: } dH/dt = \epsilon_f (dT/dt) = h(T_j - T) + P^\circ + \Delta P^\circ \quad (25)$$

ここで, ϵ_i と ϵ_f はそれぞれ, 前期, 後期のエネルギー当量を示す。また, ϵ_i, ϵ_f は温度によらず, 一定とする。

前期, 後期の任意の時点をそれぞれ, t_i, t_f とし, 対応する温度を T_i, T_f , (dT/dt) を g_i, g_f とする。時点 t_i, t_f で式(24)と式(25)をそれぞれ書くと,

$$\epsilon_i g_i = h(T_j - T_i) + P^\circ = h(T_{\infty i} - T_i) \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_f g_f &= h(T_j - T_f) + P^\circ + \Delta P^\circ = h(T_{\infty i} - T_f) + \Delta P^\circ \\ &= h(T_{\infty f} - T_f) \end{aligned} \quad (27)$$

ここで, $T_{\infty i}$ と $T_{\infty f}$ はそれぞれ, 前期, 後期の収斂温度である。

$$T_{\infty i} = T_j + P^\circ/h; T_{\infty f} = T_j + (P^\circ + \Delta P^\circ)/h \quad (28)$$

式(26)と式(27)から, 次の2式を得る。

$$h = (\epsilon_i g_i - \epsilon_f g_f + \Delta P^\circ)/(T_f - T_i) \quad (29)$$

$$\begin{aligned} h T_{\infty i} &= \epsilon_i g_i + h T_i = \epsilon_f g_f + h T_f - \Delta P^\circ \\ &= h T_{\infty f} - \Delta P^\circ \end{aligned} \quad (30)$$

主要期における本体のエンタルピー変化 $\Delta H(\text{ex})$ は次式で表わされる。

$$\Delta H(\text{ex}) = \int_{t_b}^{t_e} \{h(T_j - T) + P^\circ\} dt + \Delta P^\circ(t_e - t_x) \quad (31a)$$

$$= h \int_{t_b}^{t_e} (T_{\infty i} - T) dt + \Delta P^\circ(t_e - t_x) \quad (31b)$$

通常, カロリメトリーは ΔU を評価すべき基準温度 T_h (298.15 Kをとることが多い) を温度領域 $T_b \sim T_e$ またはその近傍にもつように計画する。一定温度 T_h で物質系での反応が進行し, 進度が ξ_i から ξ_f まで変化したとすると, これに伴う本体のエンタルピー変化 $\Delta H_{CP}(T_h)$ は, $(T_h, \xi_i) \rightarrow (T_b, \xi_i) \rightarrow (T_e, \xi_f) \rightarrow (T_h, \xi_f)$ の継起する三つの過程の ΔH の和として表わしうる。

$$\Delta H_{CP}(T_h) = \epsilon_i(T_b - T_h) + \Delta H(\text{ex}) + \epsilon_f(T_h - T_e) \quad (32)$$

$\Delta H_{CP}(T_h)$ は物質系の内部エネルギー変化 $\Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_h)$ に等しく, 結局, 式(31)と式(32)より,

$$\begin{aligned} \Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_h) &= \Delta H_{CP}(T_h) \\ &= \epsilon_i(T_b - T_h) + h \int_{t_b}^{t_e} (T_{\infty i} - T) dt \\ &\quad + \Delta P^\circ(t_e - t_x) + \epsilon_f(T_e - T_h) \end{aligned} \quad (33)$$

を得る。 $\epsilon_i, \epsilon_f, h$, および ΔP° を決定すれば, 本番実験の温度対時間データから $\Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_h)$ を算出でき

る。

ϵ_i , ϵ_f , h および ΔP° は反応前後で本体の電気校正実験をすれば求まる。電気校正では、①物質系の内容に変化がないのでエネルギー当量は不変であり、②定常熱源からの熱エネルギー発生速度も一定である。

反応前の物質系を内蔵する本体に電気エネルギー W_i^{e1} を加えて消費した結果、時点 t_b' から t_e' までの主要期に本体の温度が T_b' から T_e' まで上昇したとすると、主要期における本体のエンタルピー変化 $\Delta H'_{CP}(ex)$ は第一法則に基づいて、

$$\Delta H'_{CP}(ex) = W_i^{e1} + \int_{t_b'}^{t_e'} (h(T_j - T) + P^\circ) dt \quad (34)$$

と書ける。ここで、

$$W_i^{e1} = \epsilon_i (T_e' - T_b' - \Delta T_c') \quad (35)$$

によって、 $\Delta T_c'$ を定義し、 $\Delta H'_{CP}(ex)$ をエネルギー当量 ϵ_i と主要期の温度上昇の積の形に書く。

$$\Delta H'_{CP}(ex) = \epsilon_i (T_e' - T_b') \quad (36)$$

$(T_e' - T_b' - \Delta T_c')$ は本体と外界の間の熱交換がゼロで、本体に定常熱源が存在しない場合に、電気エネルギーの消費によってもたらされる温度上昇で、**断熱温度上昇** (adiabatic temperature rise) あるいは **補正温度上昇** (corrected temperature rise) という。

式(34), (35) および (36) より、 $\Delta T_c'$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta T_c' &= (1/\epsilon_i) \int_{t_b'}^{t_e'} (h(T_j - T) + P^\circ) dt \\ &= (h/\epsilon_i) \int_{t_b'}^{t_e'} (T_{\infty i} - T) dt \end{aligned} \quad (37)$$

電気校正の場合、式(29)と(30)は、

$$h/\epsilon_i = (g'_i - g'_f)/(T'_f - T'_i) \quad (38)$$

$$T_{\infty i} = (\epsilon_i/h)(g'_i T'_f - g'_f T'_i)/(g'_i - g'_f) \quad (39)$$

となり、校正実験の温度対時間データを解析して、式(38)より (h/ϵ_i) 、式(39)より $T_{\infty i}$ が求まり、式(37)より $\Delta T_c'$ が算出される。結局、式(35)より ϵ_i が、従って h が決定される。

反応後の物質系を内蔵する本体について、同じ様に電気校正をすれば、 ϵ_f と h が求まる。ここで求めた h は先に求めた h と一致する筈である。

ϵ_i , ϵ_f , および h を式(29)に代入すれば、 ΔP° が求まる。これで、式(33)を用いて $\Delta U(\xi_i \rightarrow \xi_f, T_b)$ を算出するために必要な量はすべて揃ったことになる。

2.3 Dickinson の中点時間法

前節では本番の実験の主要期における本体のエンタルピー変化 $\Delta H_{CP}(ex)$ を求めるのに、式(33)をそのままの形で使用したが、別法として Dickinson の中点時間法²⁾がある。

式(26)と式(31a)から $(hT_j + P^\circ)$ を消去すると、

$$\begin{aligned} \Delta H_{CP}(ex) &= \int_{t_b}^{t_e} \{\epsilon_i g_i + h(T_i - T)\} dt \\ &\quad + \Delta P^\circ (t_e - t_x) \end{aligned} \quad (40)$$

となり、更に、式(29)を式(40)に代入し、 h を消去すれば、

$$\begin{aligned} \Delta H_{CP}(ex) &= \epsilon_i g_i / (T_f - T_i) \int_{t_b}^{t_e} (T_f - T) dt \\ &\quad + \epsilon_f g_f / (T_f - T_i) \int_{t_b}^{t_e} (T - T_i) dt \\ &\quad - \Delta P^\circ / (T_f - T_i) \int_{t_b}^{t_e} (T - T_i) dt \\ &\quad + \Delta P^\circ (t_e - t_x) \end{aligned} \quad (41)$$

となる。ここで、**Dickinson の中点時間** (mid-time) t_m を次の式で定義する。

$$t_m - t_b \stackrel{\text{def}}{=} \int_{t_b}^{t_e} ((T_f - T) / (T_f - T_i)) dt \quad (42)$$

t_m の意味は、式(42)を、

$$(T_f - T_i)(t_m - t_b) = \int_{t_b}^{t_e} (T_f - T) dt \quad (43)$$

と書き直し、Fig. 5 を参照すれば容易に理解できる。すなわち、面積(ABED) = 面積(DGIF)であるから、面積(ABHG) = 面積(EHIF) が成り立つ。これを式で表わせば、

$$\int_{t_b}^{t_e} (T - T_i) dt = \int_{t_m}^{t_e} (T_f - T) dt \quad (44)$$

また、面積(ACIG) = 面積(BCFE)であるから、

$$\int_{t_b}^{t_e} (T - T_i) dt = (t_e - t_m)(T_f - T_i) \quad (45)$$

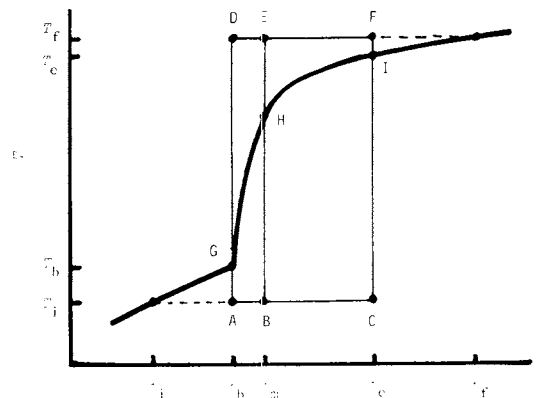


Fig. 5. Dickinson's mid-time t_m for the correction of heat exchange of and thermal energy evolution in an isoperibol calorimeter proper during the main period

結局、式(41)は t_m を用いることにより、

$$\Delta H_{CP}(ex) = \varepsilon_i g_i (t_m - t_b) + \varepsilon_f g_f (t_e - t_m) + \Delta P^\circ (t_m - t_x) \quad (46)$$

と簡略化される。

かくして、 ε_i 、 ε_f 、 ΔP° がわかれば、 $\Delta H_{CP}(ex)$ が求まることになる。これらは反応の前、後の電気較正で決める。反応前の電気較正を例にとると、先ず、温度対時間データから $k_i (\frac{def}{h}/\varepsilon_i)$ と $T_{\infty i}$ を求め、次いで $\Delta T'_c$ を、

$$\begin{aligned} \Delta T'_c &= k_i \int_{t'_b}^{t'_e} (T_{\infty i} - T) dt \\ &= k_i \int_{t'_b}^{t'_m} (T_{\infty i} - T'_i) dt - k_i \int_{t'_b}^{t'_m} (T - T'_i) dt \\ &\quad + k_i \int_{t'_m}^{t'_e} (T_{\infty i} - T'_i) dt + k_i \int_{t'_m}^{t'_e} (T'_i - T) dt \\ &= k_i (T_{\infty i} - T'_i) (t'_m - t'_b) \\ &\quad + k_i (T_{\infty i} - T'_i) (t'_e - t'_m) \end{aligned} \quad (47)$$

によって求める。ここで、 t'_m は電気較正における Dickinson の中点時間で、

$$t'_m - t'_b = \int_{t'_b}^{t'_e} [(T'_i - T)/(T'_i - T'_i)] dt \quad (48)$$

で与えられる。最後に、 ε_i を、

$$\varepsilon_i = W_i^{e1} / (T'_e - T'_b - \Delta T'_c) \quad (49)$$

によって算出する。反応後の物質系を内蔵する本体に対する電気較正で ε_f が求まり、 ε_i と k_i (あるいは ε_f と k_f) とから h が決まり、式(29)に代入して ΔP° が求まる。

式(33)と式(46)を比較すると、 ΔP° に関係する項が $\Delta P^\circ (t_e - t_x)$ から $\Delta P^\circ (t_m - t_x)$ に変わり、寄与が減少している。これは式(46)の第2項に一部が吸収された為であるが、極端な場合として t_m と t_x を一致させれば、式(46)の ΔP° に関する項はゼロとなり、定常熱源からの熱発生をわざわざとり上げて評価する必要がなくなる³⁾。

なお、本来の Dickinson 法⁴⁾は t_i と t_b 、 t_f と t_e を一致させたものであって、本節の方法は厳密には拡張 Dickinson 法というべきかも知れない。両者の間に原理的な違いはない。

2.4 化学較正によるカロリーメトリー⁵⁾

化学較正は等温壁型カロリーメーターを用いる燃焼カロリーメトリーの代表的な較正法である。本番の実験も標準化学反応も定容下の物質系で発熱的に進行するとして、その手順は次の通りである。

(1) 先ず、較正実験では本体のエネルギー当量が標準化学反応の進行によって変化しないとして、2.2あるいは2.3の電気較正と同じ方法で断熱温度上昇 $\Delta T'_{ad} (= T'_e - T'_b - \Delta T'_c)$ を求める。

(2) 1.2の断熱型の化学較正と同じ考え方で、標準化

学反応の前、後の本体のエネルギー当量 ε'_i 、 ε'_f を求める。

$$\varepsilon'_i = -n \Delta U_r (T'_e - \Delta T'_c) / \Delta T'_{ad} \quad (50)$$

$$\varepsilon'_f = -n \Delta U_r (T'_b) / \Delta T'_{ad} \quad (51)$$

ここで、 $\Delta U_r(T)$ は温度 T における標準化学反応のモル内部エネルギー変化、 n はそれに用いた標準物質の物質質量である。

(3) 本体の構成部分のうち、エネルギー当量への寄与が本番の実験、較正実験を通じて変化しない部分(不変部分)を定義し、その寄与を ε (calor) で表わし、残りの可変部分の寄与を ε (cont) で表わす。化学較正の場合、

$$\varepsilon$$
 (calor) = $\varepsilon'_i - \varepsilon'_i$ (cont) (52)

または、

$$\varepsilon$$
 (calor) = $\varepsilon'_f - \varepsilon'_f$ (cont) (53)

によって ε (calor) を求める。ここで、 ε'_i (cont)、 ε'_f (cont) はそれぞれ標準化学反応の前、後の可変部分のエネルギー当量への寄与であって、各要素の比熱容量と質量の積の和として算出する。

(4) 本番の反応実験の温度データの解析においても、反応の進行によるエネルギー当量の変化を無視し、(1)と同じ方法で断熱温度上昇 $\Delta T_{ad} (= T_e - T_b - \Delta T_c)$ を求める。

(5) 本番の反応実験の前、後での本体のエネルギー当量 ε_i 、 ε_f をそれぞれ、次の式で算出する。

$$\varepsilon_i = \varepsilon$$
 (calor) + ε_i (cont) (54)

および、

$$\varepsilon_f = \varepsilon$$
 (calor) + ε_f (cont) (55)

ここで、 ε_i (cont) と ε_f (cont) はそれぞれ、本番の実験の前、後の可変部分のエネルギー当量への寄与で、(3)と同じ方法で算出する。

(6) 温度 T_h での等温反応における物質系の ΔU は本体のエンタルピー変化 $\Delta H_{CP}(T_h)$ に等しく、次式で算出される。

$$\begin{aligned} \Delta U(T_h) &= \Delta H_{CP}(T_h) \\ &= \varepsilon_i (T_b - T_h) + \varepsilon_f (T_h - T_e - \Delta T_c) \end{aligned} \quad (56)$$

すなわち、(3)と(5)で ε (calor)、 ε_i 、 ε_f を算出する場合には反応によるエネルギー当量の変化は正しくとり入れられているが、(1)と(4)で $\Delta T'_c$ 、 ΔT_c を算出する場合にはこれを見放している。しかし、例えば筆者らの燃焼熱測定用カロリーメーターを例にとれば、反応前後のエネルギー当量の差はエネルギー当量の0.02%以内で、一方、 ΔT_c あるいは $\Delta T'_c$ が ΔT_{ad} 、 $\Delta T'_{ad}$ に占める割合は2%以内であり、更に、 ΔT_{ad} と $\Delta T'_{ad}$ は同程度の大きさで、同じ方法で決定するので、エネルギー当量の変化を(1)、(4)で見放したことによる誤差は元々小さい上にほとんど相殺され、結果に影響を及ぼすことはない。

これまで燃焼カロリーメトリーで電気較正が普及しな

ったのは、電気エネルギーの正確な測定に必要な測定器が簡単に入手できない、カロリメーター本体の設計に特別な考慮が必要であるなどの理由による。前者は有効数字6桁以上で電圧および時間の測定が可能な測定器が必要ということであり、後者には次章でのべる等価熱源の問題がある。しかし、現在では状況は変化しており、将来は電気較正がもっと普及する可能性がある。

3. 等価熱源の問題

3.1 問題の所在

前章では、等価壁型カロリメーターの本体は、内部の熱移動係数が無限大で、その温度は均一であることを暗黙のうちに仮定して、その熱的挙動を調べた。この仮定が厳密には正しくないことは、例えば本体の内部で燃焼反応のような速い反応が起った場合でも、反応による熱エネルギー発生の影響が消失するのに、かなりの時間を要することから明らかである。本体の内部には、評価期においても、ジュール熱発生源や(攪拌液型の場合)攪拌期の周辺をピークとし、等温壁の温度に向かって傾斜する温度分布が形成され、主要期には物質系や較正用ヒーターから多少とも急激な熱エネルギー発生が見られるので、温度分布は一層顕著なものになる。

一方、本体の温度の測定は有限な大きさの温度素子を用いて局部的に行なわれるのが通例である。この様な局部的な温度測定で T_b 、 T_c を決め、更に主要期における補正項 ΔT_c の算出を行なって、果して正しい結果が得られるのであろうか、正しい結果を得るにはどのような構造の本体を設計すればよいのか。これらの問題は多くの人が研究して来たが、米国NBSのChurneyらの研究⁶⁾が最も進んだ、全面的なものである。ここでは彼らの採用したモデルと得られた主要な結論を簡単に紹介する。

3.2 線型熱移動(a)評価期

まず、Fig. 6に実線で示したように本体と外界の境界面として、本体を取り囲み、放射に対して不透明な等温の閉じた面Sを考える。Sの各点の温度は同一でなくても良いが、時間的には変化しないものとする(面Aは本節では用いない)。

本体を多数(n個)の体積要素(セル)に分ける。各セルは十分に小さく、内部の温度は均一である。各セル間の熱交換のモードとしては、伝導、放射、および強制定常対流のみを考える。

Sの側でも、Sの内面に多数の密集するセルsを考え、各セルの本体側の表面が集合して面Sを構成するものとする。

熱交換は本体内のセルi、j間およびセルiとS側の

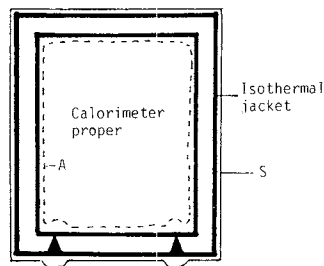


Fig. 6. Surfaces S and A of an isoperibol calorimeter

セルsの間で可能で、熱移動速度は2点間の温度差に比例し、比例係数 h は定数である。すなわち、線型熱移動を行なうものとする。

定常的な発熱源(例えば抵抗温度センサー)と非定常的な発熱源(電気較正用ヒーターや物質系)は有限個のセルにわたって存在するものとする。

本体内の任意のセルiについて、時点 t で第一法則に基づくエネルギー収支の式を書くと、

$$C_i \frac{dT_i(t)}{dt} = \sum_s h_{is} [T_s - T_i(t)] + \sum_{j \neq i} h_{ij} [T_j(t) - T_i(t)] + P_i^o + P_i(t) \quad (1 \leq i \leq n) \quad (57)$$

ここで、左辺の C_i はセルiの熱容量で、左辺はセルiのエンタルピーの増加速度を表す。右辺第1項はセルiとS上のセルs、第2項はセルiと本体内の他のセルとの熱移動の項である。第3項と第4項はそれぞれ、定常および非定常熱源で外部からの仕事すべて熱エネルギーに変換するために生じた項である。式(57)と同じ形の式は本体内のn個のセル全部について書けることを、 $(1 \leq i \leq n)$ で表わした。

さて、実験はある内部温度分布をもつ本体をSで囲まれる空間内に置いた時点から始まる。この温度分布が実験開始時のそれであれば、やがて始まるのは前期であり、主要期の反応終了時点あるいは較正用ヒーターのオフ時点のそれであれば、やがて始まるのは後期である。時間の経過と共に、各セルの温度は式(57)に基づいて変化するが、その有様は(57)式のn個の式から成る連立微分方程式を上記初期条件および $P_i(t) = 0$ の条件で解いて、知ることができる。行列を用いて、式(57)を解いた結果セルiの時間 t における温度は次の式で表わされる。

$$T_i(t) = T_{\infty i} + \sum_k a_i(\lambda_k) a_i(\lambda_k) \exp(\lambda_k t) \quad (1 \leq i \leq n) \quad (58)$$

ここで、 $T_{\infty i}$ はセルiの収斂温度、 λ_k は式(57)を行列

形式で解いた時に現われる行列の k 番目の固有値で、第 2 項の総和は n 個の異なる k についてとる。 $a_i(\lambda_k)$ は本体を構成する材料の熱的性質と本体内部での配置で決まる装置定数、 $a_i(\lambda_k)$ は $t=0$ および ∞ での本体内部温度分布で決まる定数である。

λ_k は負の実数で、時間の経過と共に、第 2 項の総和内の各項は $|\lambda_k|$ の大きい順に減衰し、やがて、時点 t_0 で最後の 1 項 ($k=1$ とする) だけが残ったとすると、それ以後の温度の推移は、

$$T_i(t) = T_{\infty i} + a_i(\lambda_1) d_i(\lambda_1) \exp[\lambda_1(t-t_0)] \quad (1 \leq i \leq n) \quad (59)$$

で表わされる。微分形で書けば、

$$dT_i(t)/dt = \lambda_1 [T_i(t) - T_{\infty i}] \quad (60)$$

となる。すなわち、この時期が評価期である。 λ_1 が本体内部のすべてのセルに共通な定数であることが注目される。これに対して、収斂温度 $T_{\infty i}$ はセル毎に異なる定数であって、無限大時間経過後、本体が定常状態に達しても、S 側の温度分布と A 内の定常熱源の存在のために、本体内部に小さな温度分布が残ることを示す。

温度計、特にその感熱部が複数個のセルを占める場合、温度計の読み $T^*(t)$ はそれらのセルの温度の重値平均で与えられる。すなわち、それらのセルを i で示すと、

$$T^*(t) = \sum_i w_i T_i(t) \quad (61)$$

ただし、総和は温度計に関係するセルに対してとり、 w_i はセル i の重率である。従って、時点 t_0 以後の温度計の読みは、

$$T^*(t) = T_{\infty}^* + \exp[\lambda_1(t-t_0)] \sum_i w_i a_i(\lambda_1) d_i(\lambda_1) \quad (62)$$

となる。ここで T_{∞}^* は $T_{\infty i}$ の重値平均である。

$$T_{\infty}^* = \sum_i w_i T_{\infty i} \quad (63)$$

式(62)を微分形で書けば、

$$dT^*(t)/dt = \lambda_1 [T^*(t) - T_{\infty}^*] \quad (64)$$

となり、式(60)と同じ形になる。

また、式(59)をセル j について書くと、

$$T_j(t) = T_{\infty j} + a_j(\lambda_1) d_j(\lambda_1) \exp[\lambda_1(t-t_0)] \quad (65)$$

従って式(59)と式(65)を組み合わせると、

$$T_i(t) - T_{\infty i} = [a_i(\lambda_1) d_i(\lambda_1) / a_j(\lambda_1) d_j(\lambda_1)] \cdot [T_j(t) - T_{\infty j}] \quad (66)$$

となり、右辺の [] の内容は定数であるから、本体のすべてのセルの温度はセル i のそれと、上の式で結び付いており、その意味で、評価期では特定の一定あるいは複数個のセルの温度で本体の全体の温度を代表させることができる。同様に、前期と後期のそれぞれ任意の時点の温度差は、セル i の温度差で全セルのそれを代表することができる。

3.3 線型熱移動(b)主要期

主要期には、それに属するある期間、 $P_i(t)$ のうちのいくつかはゼロでなくなる。主要期でも、セル i の熱的性質を表わす C_i , h_{is} , h_{ij} が評価期と同一であるとして、式(57)の行列形を前期の終了時点 t_1 から後期の開始時点 t_2 まで積分すると次式を得る。

$$W = \sum_i \int_{t_1}^{t_2} P_i(t) dt \\ = \epsilon(i) [T_i(t_2) - T_i(t_1)] + \lambda_1 \int_{t_1}^{t_2} (T_{\infty i} - T_i(t)) dt \quad (67)$$

W は主要期に非定常熱源から発生した熱エネルギーの合計で、右辺の [] 内はセル i で評価した断熱温度上昇、 $\epsilon(i)$ はセル i で温度測定して得られる本体のエネルギー当量である。こうして定義される $\epsilon(i)$ は、

$$\epsilon(i) = -|H| / \sum_j \alpha_{ij} q_j \quad (68)$$

で表わされる。ここで、 q_j はセル j で発生した熱エネルギーの総量である。

$$q_j = \int_{t_1}^{t_2} P_j(t) dt \quad (69)$$

H は行列要素が $H_{ij} = -h_{ij}$, $H_{ij} = \sum_s h_{is} + \sum_{j \neq i} h_{ij}$ で与えられる行列、 $\alpha_{ij}/|H|$ は行列 H の逆行列の (i, j) 要素である。式(68)で q_j は本体内部の熱源の幾何学的配置を表わすが、これを一定にしても、 $\sum_j \alpha_{ij} q_j$ は総和を j についてしかとらないので、 i によって異なる値をとり、従って $\epsilon(i)$ も i によって異なる。すなわち、測温位置によってエネルギー当量は変化する。また、測温位置を固定しても、熱源の配置が変化すれば、すなわち q_j の分布が変化すれば、やはりエネルギー当量は変化する。これは、例えば、本体内部のかなり広い部分に非定常発熱源をもつボンベカロリーメーターを棒状のヒーターで校正する場合に起りうる状況である。本番の反応実験と校正実験の熱源の分布を同一にすることができれば、その実験は正しく行なわれたことになるであろう。化学校正ではこの条件が比較的良好に満たされると考えられる。熱源の配置のちがひによるエネルギー当量の変化の問題を等価熱源の問題 (problem of equivalent sources) という。

かつて、本番の実験と校正実験の温度対時間曲線を同じ形状にすれば、等価熱源の問題は解消すると考えられたことがあった。これは明らかに正しくない。たとえ、上記の曲線が同じ形状でも、熱源の分布が異なれば本体内部の温度分布も異なり、従って S との熱交換の大きさに差異を生ずる。エネルギー当量に差を生ずるのは当然である。

また、エネルギー当量は本体の各セルの熱容量の和に

は等しくないが、各セルはエネルギー当量に対して正の寄与をする。

3.4 非線型熱移動(主要期)

主要期には本体内部の温度分布は著しく増大する。例えば、燃焼カロリーメーターでは炎の部分、あるいは炎で熱せられている部分は短時間にせよ著しく高温になる。この様な場合に熱移動が本体の全体にわたって線型と考えるのはいかにも無理がある。非線型の熱移動を許す理論的取扱いが要求される。

もっとも、そうなれば、本体の全体を熱移動のネットワークで記述する前節までのような方法は採用できない。そこで、外界側に曲面Sをこれまでと同様に考えると同時に、Fig. 6に破線で示すように、本体の外表面近傍に閉じた曲面Aを想定し、面Aを通じての線型熱移動の大きさを評価する方法をとる。面Aの内部で熱移動が線型であろうと、非線型であろうと無関係というお膳立てをする。

理論的には曲面SとAの所在は問題ではないが、それが実在し、位置が不変であることだけが要求される。

閉曲面Sの場合と同様に、閉曲面Aの外周を構成する密集したセルaの集合を考える。二つの面に挟まれた領域もm個のセルに分ける。これらのセルの行なう熱移動は線型である。

Aの内部の*l*個のセル全部について、第一法則に基づくエネルギー収支の式を書くと、

$$\sum_i C_i \frac{dT_i}{dt} = \frac{dQ(A)}{dt} + \sum_i P_i^0 + \sum_i P_i(t) \quad (70)$$

右辺の第1項は面Aを通過しての外界からの熱の流入速度、第2項、第3項はそれぞれ、面Aの内部の定常および非定常熱源からの熱エネルギー発生速度である。これら三項の和として、左辺の本体のエンタルピー増加速度が与えられる。

$dQ(A)/dt$ は次の様に書くことができる。

$$\begin{aligned} dQ(A)/dt = & \sum_s \sum_a h'_{as} [T_s - T_a(t)] - \sum_a h'_a T_a(t) \\ & + \sum_i \beta_i(A) [P_i^0 + P_i(t) - C_i dT_i(t)/dt] \end{aligned} \quad (71)$$

ここで、右辺第1項は面A上のセルと面S上のセルの間の直接あるいは間接(AとSに挟まれた領域のセルを介して)のすべての経路を通じての熱交換を表わし、 h'_{as} はこの経路での全熱移動係数である。第2項は攪拌液型で面Aが液中を横切っている場合に液の対流と面A上の温度の不均一によって生ずる熱移動の項で、アネロイド型ではこの項はゼロである。第3項はAとSの中間の領域でヒーター用、あるいは温度計用リード線から発生するジュール熱のうち、中間領域の加熱に用いられる部分

$(\sum_i C_i dT_i(t)/dt)$ を差し引いた残りを、更に外界と本

体に割り振って本体に入る分で、 $\beta_i(A)$ はその割合を表わす重率である。

式(70)と式(71)は前、後期、主要期を通じて成り立つものとする。これらの式を組み合わせ、前期の終了時点 t_1 から後期の開始時点 t_2 までの期間にわたり、行列形式の積分をすると、

$$\begin{aligned} \sum_i \int_{t_1}^{t_2} P_i(t) dt + \sum_i \beta_i(A) \int_{t_1}^{t_2} P_i(t) dt \\ = \epsilon_A [T_A(t_2) - T_A(t_1) - \lambda_1 \int_{t_1}^{t_2} [T_{\infty A} - T_A(t)] dt] \end{aligned} \quad (72)$$

となる。左辺第1項はこの期間に面Aの内部で発生した熱エネルギー、第2項は上に説明した通りで、 $T_A(t)$ は面Aの表面温度の重価平均である。

$$T_A(t) = \sum_a (\sum_s h'_{as}) T_a(t) / \sum_a (\sum_s h'_{as}) \quad (73)$$

ここで、 h'_{as} は次式で定義される量である。

$$h'_{as} = \sum_s h'_{as} + h'_a \quad (74)$$

ϵ_A は本体の温度を $T_A(t)$ として測定して算出されるエネルギー当量であるが、この量は面Aの内部の熱源の分布に無関係であることを示すことができる。

この様に、重価平均された表面温度、 $T_A(t)$ の測定が可能であり、また式(72)の左辺第2項の寄与を正しく評価できれば、エネルギー当量を装置定数として正しく決定でき、本番の実験でも、断熱温度上昇が正しく測定されることになる。Mackleら⁷⁾はアネロイド・ボンベカロリメーターの表面にらせん状の溝を切って、ここへ金属線を埋め、抵抗温度センサーとして表面温度を検出しているが、正しい重価平均になっているかどうかは問題であるとしても、本体の内部の局所的な温度を測定するよりは、はるかに優れた方法である。

$T_A(t)$ を正しく決定するためには、各セルの重率を正しく評価しなければならないが、これは必ずしも容易ではない。従って局所的な温度測定をせざるを得ない場合も少なくない。このような場合に正確なカロリーメーターをするための方策としては次のようなものが考えられる。

- (1) 本体の内部に温度が均一な閉曲面を形成させ、その部分で測温すること

この条件は乱流の対流を伴う攪拌液型のカロリメーターでは多かれ少なかれ実現される。また、Fig. 7に示す ProsenとJohnsonの積層型アネロイド・ボンベカロリメーター⁸⁾では、熱伝導度の高い材料(銀)で熱伝導度の低い材料(銅)を挟んだ積層構造で、表面温度の均一化をはかっている。

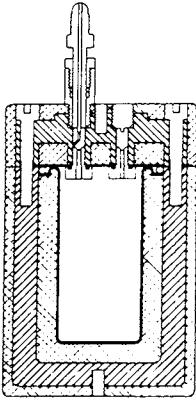


Fig. 7. Laminated wall aneroid combustion bomb calorimeter (Prosen and Johnson). The wall consists of a platinum-liner, a thick silver plate, a steel body, a thick silver plate, and a thin gold plate in the sequence from the interior

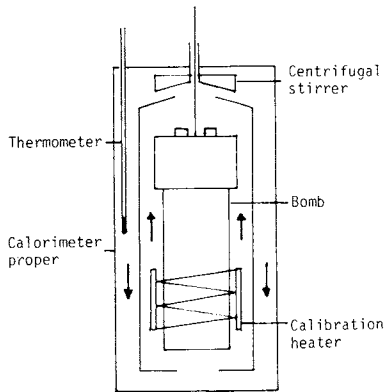


Fig. 8. Stirred-liquid calorimeter with flow-pattern control

(2) 本体内部から外界への熱の流路を本体表面の一部に局限し、この部分で測温すること

この条件は式(73)に示すように、面Aのセルの温度にかかる重率がそのセルを通過する熱移動の寄与の大きさによることから出て来たものである。

Fig. 8に示すCoopsとvan Nesの攪拌液型カロリメーター⁹⁾では、強制的な液体のじゅん環が熱移動の圧倒的部分を分担することで、この条件を満たしている。

4. 伝導カロリメトリー

4.1 原理

伝導型カロリメーターは本体と等温の外界との間に積極的に熱移動を許し、本体の内部で発生した熱エネルギーを最終的には全量、外界へ移動させてしまうタイプで、

その際の熱流束(熱移動速度)を連続的に測定し、時間に関する積分を行なって、移動した熱エネルギーの総量を求め、本体内部の物質系で生じた等温過程の ΔU あるいは ΔH を決定するものである。

一定温度 T_j の外界に開かれた温度 T_j の本体内部の物質系で広義の化学反応が進行し、進度が ξ_i から ξ_f まで変化して終了し、やがて本体の温度も元の値 T_j に復帰したとする。この間の本体の温度の推移がFig. 9に示すものであったとする。この間の本体のエンタルピー変化は、

$$H_{CP}(T_j, \xi_f) - H_{CP}(T_j, \xi_i) = Q_1 \quad (75)$$

である。ここで、 Q_1 はこの過程で外界から本体へ移動した熱エネルギーである。

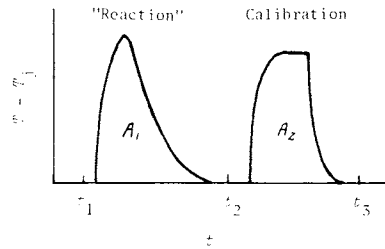


Fig. 9. Schematic drawing of a temperature vs. time plot for an exothermic "reaction" in a conduction calorimeter proper

次に、本体に電気エネルギー W^{e1} を加え、内部で消費して熱エネルギーを発生させて較正実験を行なったとすると、本体の温度はFig. 9に示すように T_j から変化し、やがて T_j に復帰する。この過程の本体のエンタルピー変化は、

$$H_{CP}(T_j, \xi_f) - H_{CP}(T_j, \xi_i) = 0 = W^{e1} + Q_2 \quad (76)$$

ここで、 Q_2 はこの過程で外界から本体に移動した熱エネルギーである。

伝導型カロリメーターの要件は、本体と外界の間の熱移動に関して、Newtonの冷却法則が正しく成立することである。

$$dQ/dt = h(T_j - T) \quad (77)$$

ここで、 h は本体と外界の間の熱移動係数である。式(77)を用いて、 Q_1 、 Q_2 を計算すると、

$$Q_1 = h \int_{t_1}^{t_2} (T_j - T) dt = -hA_1 \quad (78)$$

$$Q_2 = h \int_{t_2}^{t_3} (T_j - T) dt = -hA_2 \quad (79)$$

となる。ここで、 t_1 、 t_2 、および t_3 はそれぞれ、反応実験の開始時点、反応実験の終了時点(同時に、較正実験の開始時点)、および較正実験の終了時点を示す。 A_1 、 A_2 は式(78)、(79)の積分の符号を変えたもので、Fig.

9の面積を表わす。

式(75)と式(76)を組み合わせると、温度 T_j における等温過程における本体のエンタルピー変化 $\Delta H_{CP}(T_j)$ が求まる。

$$\begin{aligned}\Delta H_{CP}(T_j) &= H_{CP}(T_j, \xi_f) - H_{CP}(T_j, \xi_i) \\ &= -W^{e1} A_1/A_2\end{aligned}\quad (80)$$

$\Delta H_{CP}(T_j)$ は内蔵物質系が定容条件下であれば物質系の ΔU に、定圧条件下であれば ΔH に等しい。

4.2 Tian-Calvet ミクロカロリメーター¹⁰⁾

前回の Fig. 6 に示した標準型のカロリメーター本体の最外部はサーモパイルの内側に存在する銀製の円筒容器である。この容器に上部から目的に応じた測定容器を挿入して本体が構成される。銀円筒の外周(側部と底部)上には厚さ 0.01 mm の雲母板を介して、多数の小銀板を互いに接触せぬ程度に密集して配置し、接着してある。各銀板にはサーモパイルを構成する熱電対の接点を一個ずつ熔接し、反対側の接点も同じ方法で熱だめとなる温度制御された金属ブロックの内壁にとりつける。

温度 T_k の本体側小銀板 k と一定温度 T_0 の金属ブロックの間の熱電対素線を通っての伝導による熱流束 $(dq_c/dt)_k$ は、

$$(dq_c/dt)_k = \lambda(T_0 - T_k) \quad (81)$$

で与えられ、本体側の n 個の小銀板に対して、伝導による全熱流束 dQ_c/dt は、

$$dQ_c/dt = \sum_k^n (dq_c/dt)_k = \lambda \sum_k^n (T_0 - T_k) \quad (82)$$

で表わされる。銀円筒の表面の平均温度 $T_{av} (= \sum_k^n T_k/n)$ を用いると、上式は、

$$dQ_c/dt = n\lambda(T_0 - T_{av}) \quad (83)$$

となり、本体内部に温度分布が存在しても、常に表面の平均温度が検出される。

一方、熱電対の起電力は $(T_0 - T_k)$ が大きくなければ、これに比例するので、サーモパイルの起電力 E は、

$$E = \sigma \sum_k^n (T_0 - T_k) \quad (84)$$

となる。 σ は比例定数で熱電能という。

式(83)と式(84)を組み合わせると、

$$E = (\sigma/\lambda)(dQ_c/dt) \quad (85)$$

となり、サーモパイルの出力電位差がそれを通じての伝導による熱流束に比例することを示す。

上記のように、銀円筒の外壁をできるだけまなく小銀板で覆ったのは、平均の表面温度を検出すると共に、本体と金属ブロック間の熱流束に対する伝導の寄与を最大にするためでもあったが、実際には放射や対流の寄与もいくらか加わることを避けることができない。これらの寄与を最小にすると共に、本体と金属ブロック間の熱

流束に対する寄与の割合を dQ_c/dt の値によらず一定に保つことが設計上の要点の一つである。これらの寄与の割合を α とすれば、本体と金属ブロック間の熱流束 dQ'/dt は、

$$dQ'/dt = (dQ_c/dt)/(1-\alpha) \quad (86)$$

となる。更に、セルは支持部や校正用ヒーターのリード線などを通じて、室温の外界とも熱交換する可能性が残されている。これらの原因による熱移動を最小にするには、支持部を熱伝導性の低い材料で作し、断面積を減らし、リード線は可能な限り細いものを用い、セルの上部でその温度になじませてから室温の外界へとり出す。などの注意が必要である。本体への全熱流束 dQ/dt に対する、この原因による熱移動の寄与の割合を β とすると、

$$dQ/dt = (dQ'/dt)/(1-\beta) \quad (87)$$

となり、従って出力電位差は、

$$E = [(1-\alpha)(1-\beta)\sigma/\lambda](dQ/dt) \quad (88)$$

となる。すなわち、 α 、 β 、 σ および λ が一定である限りにおいて、 E は (dQ/dt) のみに比例する。 α は1より小さい正の量であるが、 β は本体温度と室温との上下関係で正にも負にもなる。

さて、Tian-Calvet ミクロカロリメーター標準型の感度は $60 \mu V \text{ mW}^{-1}$ 程度である。 $60 \mu V$ の出力は現在の技術水準ではデータ収録できる十分の大きさであり、一方、1 mW というのは1時間継続しても3.6 Jのエネルギーにしかならない微少な仕事率である。ここに、ミクロカロリメーターと名付けられる理由がある。 $60 \mu V$ の出力電位差が400対の熱電対から成るサーモパイルから発生しているとする、熱電対の熱電能を $60 \mu V \text{ K}^{-1}$ として、本体と金属ブロック間の温度差は1 mWの入力で2.5 mK 変化するに過ぎない。金属ブロックの温度の安定性は $\pm 1 \text{ mK}$ 以内で、仮に $\pm 0.1 \text{ mK}$ としても、検出される2.5 mKの温度差変化に対して無視できない変動を与えることになる。

これを防ぐには、2組の同等な本体を一つの金属ブロック内に対称的に配置し、二つのサーモパイルの出力電位差を差動的に検出する双子型の構造を採用すればよい。問題の過程が内部で進行する側の本体を s 、対照側を r で示すと、出力電位差は、

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_s - E_r \\ &= [(1-\alpha)(1-\beta)\sigma/\lambda] \{ (dQ/dt)_s - (dQ/dt)_r \}\end{aligned}\quad (89)$$

となり、金属ブロックの温度変動の (dQ/dt) への影響は s 側、 r 側が同等に受けるので、互いに相殺され、また、室温変動の直接の影響も同時に相殺されて、出力電位差が安定になり、長時間の測定が可能となる。

5. おわりに

前号の本講に訂正すべき部分が見つかりました。一つは天谷和夫氏の伝導型カロリメーターの文献を未発表と書きましたが、参考文献2)の同氏の文章に一部発表されています。また、前回の2.3の末尾にアネロイド型ボンベカロリメーターの本体は定容条件下で作動すると書きましたが、実質的にはほとんど差異はないものの、厳密には定圧条件下で作動します。以上、お詫びして訂正いたします。

引用文献

- 1) 崎山 稔, 本誌 **10**, 22 (1983)
- 2) C. E. Vanderzee, *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 947, 1139 (1981).
- 3) W. D. Good, D. W. Scott, and G. Waddington, *J. Phys. Chem.* **60**, 1080 (1956).
- 4) (a) H. C. Dickinson, *Bull. Natl. Bur. Stds. (U.S.)* **11**, 189 (1914); (b) S. R. Gunn, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 19 (1971).
- 5) W. N. Hubbard, D. W. Scott, and G. Waddington, "Experimental Thermochemistry", vol. 1, ed. by F. D. Rossini, Interscience, New York (1956), Chapter 5.
- 6) (a) K. L. Churney, E. D. West, and G. T. Armstrong, *NBS-IR* 73-184 (1973); (b) C. Mosselman and K. L. Churney, "Experimental Chemical Thermodynamics. Volume 1. Combustion Calorimetry", ed. by S. Sunner and M. Mansson, Pergamon, Oxford (1979), Chapter 3.
- 7) M. A. Frisch and H. Mackle, *J. Sci. Instrum.* **42**, 186 (1965).
- 8) G. T. Armstrong, "熱・温度測定と熱分析, 1973年版", 熱測定研究会編, 科学技術社, 東京(1973), 第6章.
- 9) (a) J. Coops, K. van Nes, A. Kentie, and J. W. Dieneske, *Rec. Trav. Chim.* **66**, 113 (1947); (b) J. Coops and K. van Nes, *Rec. Trav. Chim.* **66**, 131 (1947).
- 10) (a) E. Calvet and H. Prat, "Recent Progress in Microcalorimetry", (translated by H. A. Skinner), Pergamon, Oxford (1963); (b) E. Calvet, "Experimental Thermochemistry", Vol. 1, ed. by F. D. Rossini, Interscience, New York (1956), Chapter 12; (c) E. Calvet, "Experimental Thermochemistry", Vol. 2, ed. by H. A. Skinner, Interscience, New York (1962), Chapter 17.