

初心者のためのカロリメトリー

Ⅳ. 低温熱容量カロリメトリー(2)

菅 宏*

4. 超低周波スペクトロメータとしての 断熱カロリメータ

前節では種々の乱れをもつ系を冷却する過程で観測される現象を述べた。即ち、液体で代表される乱れた系を冷却すると、本質的に次の二つのことが起こる。(1)凝固点(または転移点)に達して秩序結晶に相変化する。(2)凝固(または転移)の速度に較べて冷却速度が速いと過冷却を起こし、ガラス転移点でその乱れが動的から静的状態に移行する。即ち、熱力学的に平衡から非平衡の状態に移り、従って T_g 近傍の温度域では非平衡→平衡の緩和現象が観測される。安定化現象とも呼ばれている。 T_g 近傍でよく観測される体積緩和と同じ現象がエンタルピーについても見られ、これが断熱カロリメータの観測対象となり、非常に長い緩和時間を決定することができる。

比較的速い速度で冷却された試料を図1のI点に保持すると、平衡状態(無限大の速度で冷却した体積、またはエンタルピーを示す点線)に向かってゆっくり緩和する。その速度は線形応答を仮定して次のように与えられる。

$$-\dot{\Delta H}(T, t) = \Delta H(T, t) / \tau \quad (1)$$

ΔH は熱平衡に到達する迄に緩和すべき量、 $\dot{\Delta H}$ はその時間微分、 τ は緩和時間である。断熱条件下では

$$\dot{\Delta H} = C_p (dT/dt) \quad (2)$$

となって試料の自発的温度ドリフトの速さ(dT/dt)に関連づけられる。試料温度は 10^{-4} Kの分解能で測定しうから、十分に制御された断熱条件下では、ごく僅かのエンタルピー緩和も極めて精度よく測定可能となる。温度ドリフトの符号(発熱か吸熱か)は試料のエンタルピーが平衡値より上にあるか、下にあるかで決まり、その大きさは平衡値からのずれと緩和時間の大きさによって決まる。 T_g から低温側に遠ざかるにつれて ΔH そのもの

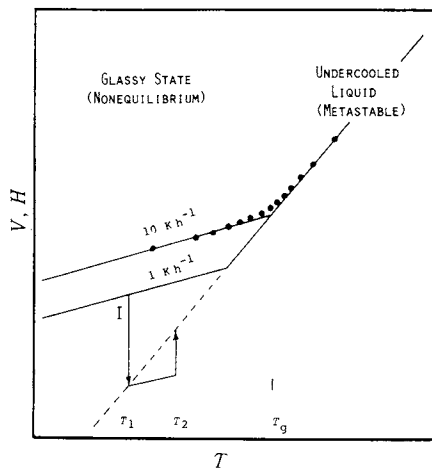


Fig. 1 Enthalpy (Volume) relaxation around a glass transition temperature.

は増大するが、同時に τ も指数関数的に増大するので観測不能になり、 T_g より上では τ が短くなって熱緩和と区別できなくなる。緩和時間をこの方法で決定できるのは T_g の上下、約10Kである。

シクロヘキサノール結晶の T_g 近傍でのエンタルピー緩和¹⁾を図2に示す。縦軸のエンタルピーは格子振動からの寄与を差引いた量をとっている。曲線ABCは平衡エンタルピーの推定曲線、ABDは実測熱容量を積分して求めたものであり、加熱中に何の構造変化も起こさない“瞬間熱容量”に対応するものである。他方、曲線KJBAは約 1.5 K h^{-1} の平均加熱速度で熱容量測定を行った際に起こるエンタルピー緩和を考慮したものである。I点におかれた試料は24時間後にE点まで緩和する。同じ24時間中に緩和する量は低温になるほど小さくなっており、緩和時間の増大を示している。これを表1に定量的に示した。

この実験では緩和量が大きく、断熱条件下では試料の温度変化が大きくなり過ぎたので、少し断熱条件を破り、殆ど等温下での実験が行われた。緩和エンタルピー量が小さい時には、熱容量測定と同時に緩和時間を決定することができる。図3は安定化が起こる温度域での熱容量測定の際の熱力学経路を模式的に示したものである。断

* 大阪大学理学部化学科および化学熱学実験施設：豊中市待兼山町1-1 〒560

Department of Chemistry and Chemical Thermodynamics Laboratory, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560

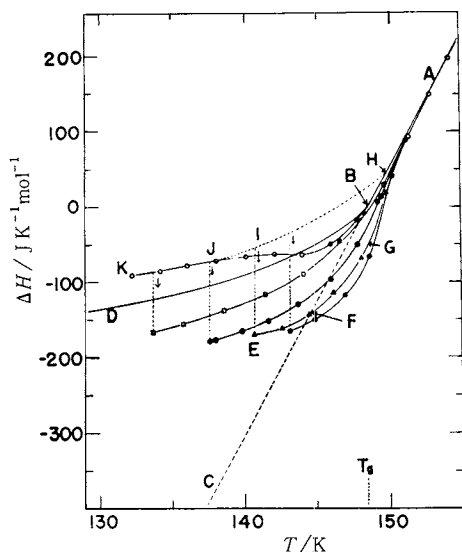


Fig. 2 Determination of rate for enthalpy relaxation around T_g of cyclohexanol crystal.

Table 1 Enthalpy relaxation time τ of cyclohexanol crystal.

アニール温度 T_a / K	144	141	137	133
緩和時間 τ / h	11.9	32.3	60.4	125

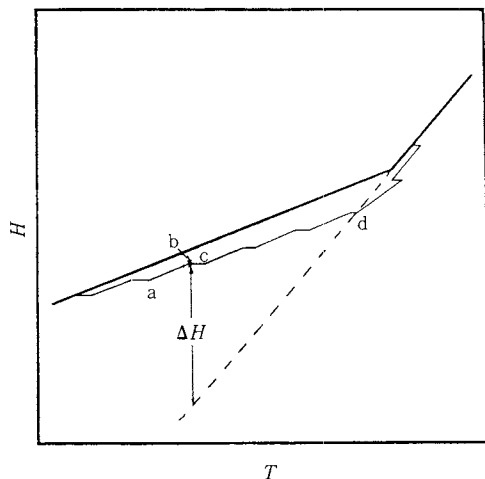


Fig. 3 Schematic diagram illustrating enthalpy (sample+calorimeter cell) versus temperature relation along a path of heat-capacity measurement around a glass transition region.

熱状態が保たれる (H = 一定) からエネルギー供給停止 (b点) ののち試料は自発的温上昇を続け、温度ドリフトとして観測が行われる (bc)。式 (2) に従えば指数関数的に温度が上昇する筈であるが、1 時間程度の観測では直線的にしか見られない。その速度を式 (2) に入れると、観測平均温度での τ が決定される。

図 4 は塩化スズ 2 水和物結晶で見られる緩和現象の温度ドリフト速度を温度の関数として画いたもの²⁾である。この結晶は SnCl_2 からなる層と H_2O 分子のみからなる層が交互に重なって出来た層状化合物であり、水素結合の 2 次元ネットワークが 8 員環と 4 員環を交互に並べた構造をとり、いわば “2 次元水” とも考えられる結晶である。水素原子が各水素結合線上で二つの安定位置をとる乱れた構造の室温相を冷却すると、218 K で誘電的相転移³⁾を起こして秩序構造に移る。この過程は非常に広い温度範囲に亘って起こるが、熱容量の低温側の裾がある温度で突然消失し、ガラス転移状の熱容量異常を示す⁴⁾。この温度付近での温度ドリフトは 137 K 近くから観測にかかり、150 K 付近で $1.2 \times 10^{-5} \text{ K s}^{-1}$ の最大値に達し、155 K ではほぼ零になる。これは図 3 の d 点に相当し、丁度平衡曲線上にあることに対応する。この温度を過ぎると吸熱ドリフトに変わることは図 3 から明らかであろう。この測定結果から式 (2) に従って緩和時間 τ を求め、温度の逆数に対してプロットしたのが図 5 である。一見、複雑な様相を示す温度ドリフトの挙動が、このような単一の直線に還元しうるのは、その取扱いの妥当性を示すものと受取られよう。この直線の勾配より緩和を支配する活性化エンタルピーとして $(49.88 \pm 0.33) \text{ kJ mol}^{-1}$ の値が導かれる。

この例が示すように、この方法は断熱カロリメータの

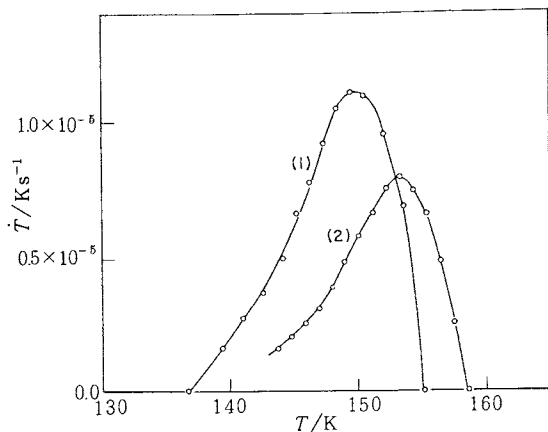


Fig. 4 Rate of spontaneous temperature rise of calorimeter loaded with (1) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and (2) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$.

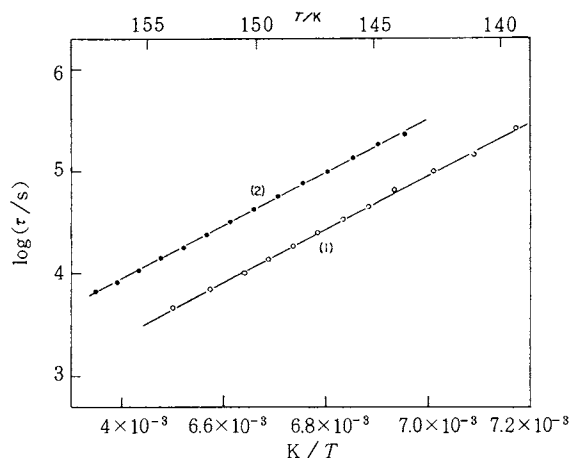


Fig. 5 Arrhenius plot of enthalpy relaxation time τ of (1) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and (2) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$.

高い温度安定性と温度分解能に支えられて、極めて長い緩和時間の決定を可能にする。先に § 3.3 で六方晶氷 I_h ⁶⁾ が 100 K 付近で熱容量ジャンプを示し、ガラス転移と本質的に同じ温度ドリフトの挙動を与えることを述べたが、実はこの方法で決定したものである。氷試料をある温度まで急冷し、断熱状態を実現してその温度ドリフトを追跡した結果を図 6 に与える。この図の実線は断熱

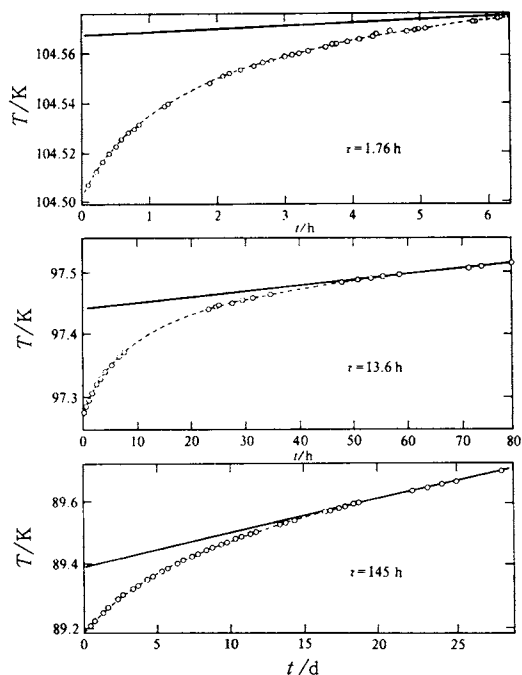


Fig. 6 Three typical runs of spontaneous temperature rise due to enthalpy relaxation of hexagonal ice.

Table 2 Enthalpy relaxation time τ of hexagonal ice.

T_a , annealing temperature;
 t_a , annealing time

ordinary ice			heavy ice		
T_a/K	t_a/h	τ/h	T_a/K	t_a/h	τ/h
89.4	624	145	110.0	166	448
94.4	71	20.0	112.9	92	17.2
97.4	55	13.6	113.5	68	12.2
99.4	45	10.4	117.9	31	6.50
102.5	9	3.82	120.9	28	4.63
104.5	7	1.76	122.1	9	1.97
107.6	2	1.01			

制御の不完全性に由来する温度ドリフトで、約 0.4 mK h^{-1} の大きさに相当する。温度変化の速度が指数関数で記述できるとして解析した結果が表 2 であり、 τ は 89 K では 10^6 秒近くになる。この過程で試料より放出されたエンタルピー総量は次の熱容量測定時に観測される過剰熱容量の増大とよく対応する。従って、このアニールによって氷結晶のもつ残余エントロピーが僅かではあるが取除かれることになり、秩序化が進行したことに相当する。

このように氷結晶中でプロトン系の秩序化が進行し始めた温度域で、その再配置に必要な緩和時間が極端に長くなるため、“仮想的転移温度”に到達する以前に凍結を起こし、これが残余エントロピーの原因となるのである。幻の転移点に到達することは神の手にゆだねられ、我々有限の寿命しかない人間には不可能であろうか？ ことは熱力学第三法則の成立にも関連して重要な課題である。氷の誘電緩和の実験から明らかにされたように、プロトン系の再配置は Bjerrum 欠陥を通じて起こると考えられている。Bernal-Fowler の氷の条件に従って一つのプロトンが位置を変えようとする、必然的に連鎖反応を必要とし、極めて高い活性化プロセスが要求される。もし、水素結合上にプロトンを含まない Bjerrum の L 欠陥があれば、隣接水素結合上のプロトンは容易に移動することができ、同時に L 欠陥が移動する。即ち、L 欠陥が氷結晶の格子中を移動することによって、プロトン系の構造変化が容易となろう。Onsager⁶⁾が指摘したように、人工的に L 欠陥を格子中に導入することによってプロトン系の再配列を促進し、仮想的相転移を実現することは第三法則を検証する上でも大切な研究であろう。HF をドーブ⁷⁾することによって発熱ドリフトの起こる温度域が低温に移動し、熱容量ジャンプの大きさが増大することが確かめられた。26 mmol dm^{-3} 濃度の試料について緩和時間を決定した結果、純粋氷試料に較べて 1/30 近くまで短縮されることが明らかとなった。しかし、これ以上に仕込み濃度を増加させても水中への溶解度を越

して析出する結果となり、相転移を誘起するには至らなかった。

負電荷を帯びた欠陥を作ると考えられる KOH をドーピングした試料では遥かに緩和促進剤としての触媒作用が強く、遂に一次の相変化が 72 K で観測⁸⁾された。この場合でも 65 K 付近の温度に最低 3 日間保持して、相転移を進行させる必要がある。図 7 は 10 mmol dm⁻³ 濃度の水溶液試料についての測定結果を示す。転移温度はドーパントの濃度及び種類に依存しないことから、氷固有の相転移が速度論的理由から現われたものと考えられる。この相転移によるエントロピー変化は、最大 233 J K⁻¹ mol⁻¹ の値を示し、氷のもつ残余エントロピーの本質的部分が取り除かれたことを意味する。低温秩序相の構造解析は興味ある課題と言えよう。

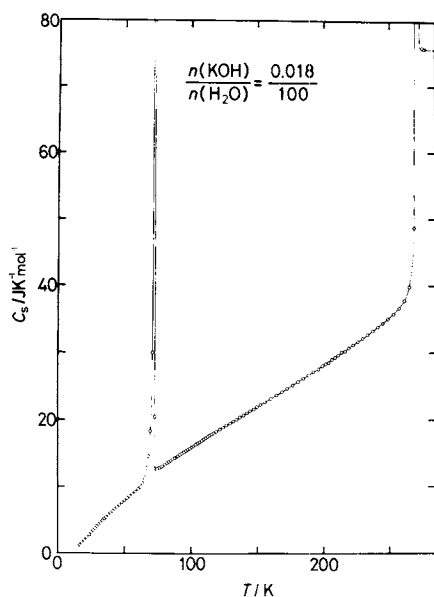


Fig. 7 New phase transition observed in doped ice crystal.

熱的方法で決められた緩和時間が他の手段、例えば誘電的に得られた緩和時間とどのような関係にあるかを示した研究として、TiNO₂ 結晶⁹⁾の例を挙げよう。この結晶は室温で CsCl 型構造をとり、V 字型の NO₂⁻ イオンが O_h 対称の格子点を占めることから高度の配向無秩序が示唆される。実際、この結晶を冷却すると 282.4 K で (23.6 ± 1.1) J K⁻¹ mol⁻¹ のエントロピー変化をもつ相転移を起こして秩序状態に変化したかに見える。しかし、その低温相は 80~180 K の温度域、10²~10⁵ Hz の周波数域にわたって誘電損失が観測され、分散の大きさはこれが NO₂⁻ イオンの配向分極に起因することを示す。X 線構造解析を行うと、低温相中での NO₂⁻ イオンには少

なくとも 2 種類の配向の可能性が指摘される。注意深い熱容量測定を行うと、60 K 付近に小さな熱容量ジャンプを伴う緩和的熱異常の存在が見出された。発熱及び吸熱ドリフト速度の解析から導かれたエンタルピー緩和時間と、平均的誘電緩和時間を同じ図にアレニウス型プロットで示したのが図 8 である。緩和時間にして 10⁻⁶ から 10⁵ 秒に及ぶ広い時間スケールに亘って同一の直線に乗り、NO₂⁻ イオンの再配向の活性化エンタルピーとして 19.5 kJ mol⁻¹ が導かれる。熱容量異常の起こる温度 60 K は緩和時間にして 10³ 秒であり、1 回の熱容量決定の時間スケールに相当する。

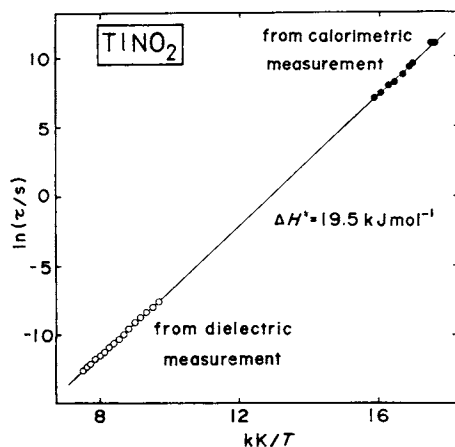


Fig. 8 Arrhenius plot of relaxation time τ of TiNO₂ determined by dielectric and calorimetric methods.

のように、断熱カロリメータには超低周波スペクトロメータとしての機能¹⁰⁾があり、断熱制御の完璧さ、忍耐力の程度に応じて、決定しうる緩和時間の長さに制限が無いのが特長と言えよう。

5. 相変化に伴うエントロピー変化

全て純粋な物質は一定の融点や沸点を示し、この性質は物質の分離や同定の手段として古くから用いられてきた。また、2 相が共存する限り一定の温度が保たれる性質は、実験室内で温度定点を実現する方法として利用されてきた。Black はこれら状態変化には潜熱が伴うことを見出し、温度と熱が明瞭に異なる概念であることを示した。この発見はのちに熱力学第二法則に結びつき、Clausius-Clapeyron の式 $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ として、相変化の熱力学的記述¹¹⁾の基礎となったことは有名である。

液体ヘリウムの沸点 4.2 K に始まり、イオン性融液の数千ケルビンに至るまで、沸点の値は分子間力、原子間力

を反映して様々な値をとり、それに呼応して蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ の値も様々である。しかし、正常沸点でのエントロピー変化 $\Delta_{\text{vap}}S$ は、会合性液体を除いてはほぼ一定値 $90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を示すことは古くより Trouton によって指摘されていた。この値からずれる H_2O や CH_3COOH は、ある種の会合に基づく効果であることは構造化学が発展する以前から云われており、今日の水素結合の概念に発展したことはご承知の通りである。

これとは対照的に、融解エントロピーの大きさは変化に富んでおり、等方性液体と隣接する集合状態の秩序度にバラエティーがあることを反映している。零ケルビンでは第三法則に従って分子配座、分子配向、分子配列のすべての側面が一義的に決まった秩序状態にある。温度が上がって熱エネルギーが増すと、これら自由度の一部が乱れた中間状態に相変化を起こし、さらに温度上昇により最終的に等方液体に移る物質があるためである。この中間状態、ないしは中間相は、結晶と液体の両方の性質を兼ね備えたもので、配向無秩序結晶および秩序液体とでも云うべき新しい集合状態である。複雑な等方液体の性質を理解する手掛かりとして、これら中間相の静的、動的性質の研究が盛んに行われている。

中間相の一つは柔軟性結晶と呼ばれる一群の結晶である。 CH_4 やシクロヘキサノールなどの融点直下の結晶相でみられるように、これらの結晶相は数こそ少ないが X 線ラウエ斑点を与え、また明確な融点を示す意味で結晶としての定義を満足するが、力学的観点からは結晶のも

つイメージからほど遠く、著しい可塑性に富むのが特長である。極端場合には自分自身の重みで塑性流動を起こすものもある。この塑性は金属ノズルから結晶を一定流速で押出すに必要な圧力として定量化を行うと、通常の弾性に富んだ秩序結晶の $1/5 \sim 1/10$ という値が報告されている。表 3 に代表的な中間相の熱力学データを示した。柔軟性結晶の発見はベルギーの Timmermans によるもので、有機物結晶の融解エントロピー値を整理している裡に気付いたと云われる。融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S$ はいずれも $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下の値で、これは秩序結晶への転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S$ よりかなり小さい。この場合の中間相としての特長の一つは、液体が示す等方性であろう。結晶学的には殆どが面心立方格子、ないしは体心立方格子という高い対称性の格子を形成する。X 線回折強度は回折角の増加と共に急激な減少を示し、これは分子配向の乱れに付随して分子重心が異常に大きな熱振動を行なっていることに対応する。配向運動と格子振動とのカップリングは結晶の弾性的性質に顕著な効果を及ぼす。例えば KCN 結晶は室温で NaCl 型構造をとるが、弾性定数 C_{44} は温度の低下と共に急激に減少するという異常な挙動¹²⁾を示す。その値が殆ど零になる温度で相転移を起こして低温相に移るが、セン断弾性波のソフト化はこのようなカップリングに由来するとして説明されている。

図 9 にシクロヘキセンオキシド結晶の熱容量曲線¹³⁾を示す。 $\Delta_{\text{fus}}S$ の $4.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に較べ、 $\Delta_{\text{trs}}S$ は 10 倍

Table 3 Various mesophases, and their transition temperatures and transition entropies to ordered crystal (subscript 1) or isotropic liquid (subscript 2).

物 質		T_1/K	$\Delta_1 S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	T_2/K	$\Delta_2 S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
柔軟性結晶	CF_4	76.2	19.4	89.5	7.7
	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	140.0	18.4	256.6	12.5
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	219.0	36.4	248.0	8.4
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5$	126.8	42.6	174.2	3.3
	$\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$	221.9	43.9	287.6	10.5
	cyclopentane	122.4	39.8	179.7	3.3
	cyclohexane	186.0	35.9	279.8	9.3
	cyclohexanol	263.0	31.1	297.0	5.9
	camphor	250.0	31.8	453.0	11.7
液晶 (ネマティック)	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	391.4	75.7	408.5	1.4
	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{11}$	385	81.1	393	1.8
	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	443.2	78.2	448.7	0.87
	$\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	390.3	64.0	397.4	1.6

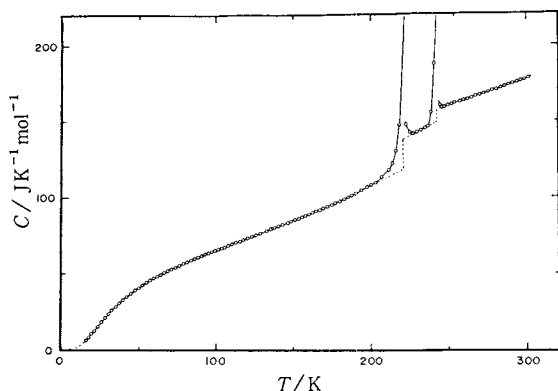


Fig. 9 Heat capacity of cyclohexene oxide.

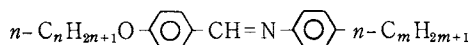
以上の $49.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を示す。分子自身は対称要素をもたないが、結晶は面心立方格子を形成する。NMRなどの動力学的研究によると、分子は各格子点上で幾つかの安定方向を動的に再配向しており、温度が上がって融点に近づくにつれて自己拡散運動の励起に伴う吸収線幅の尖鋭化が観測されるのが普通で、これが顕著になると結晶内ですら、プロトン核の化学シフトが恰も溶液中と同じように高分解能NMRスペクトロメータで観測可能となる。Timmermansが見出した柔粘性結晶は全て分子性の有機化合物であったが、最近、守屋¹⁴⁾は RbNO_2 、 CsNO_2 、 TlNO_2 など、イオン性と考えられる亜硝酸塩結晶が柔粘性結晶の特色を示すことを見出している。その融解エントロピーは何れも転移エントロピーに較べて遥かに小さく、球対称性のハロゲン化アルカリ結晶の値よりも小さい。クリープ速度の研究からも柔粘性結晶としての力学的特色を示す。また、柔粘性結晶同志は相互溶解度が極めて高いことも特色の一つであって、例えば CsNO_2 と TlNO_2 の高温相は共に CsCl 型で、二成分系の全域に亘って固溶体を形成することが知られている。

柔粘性結晶相を与えるものが、主として球形(globular)またはそれに近い構造の分子が多いとすれば、比較的細長い分子からなる有機物では、古くから液晶と呼ばれる、別の中間相を与えることが知られている。その光学的特長からネマティック、ヌメクティック、コレステリックの三つの相に大別されるが、Sackmannらは相互溶解性の挙動を通じて、de VriesはそのX線回折像の特長を通じて、それぞれ更に細分化を行っている。表3のエントロピー変化の大きさを比較すると、ネマティック液晶は秩序度の立場からは柔粘性結晶以上に等方液体に近い集合状態と考えられる。

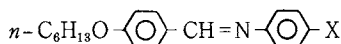
分子配座を別にして大まかに捉えようと、液体には分子配向と分子配列の二つの側面の乱れが存在する。この乱れの一つだけを実現したのが中間相である。柔粘性結晶

では転移点で先ず分子配向が融け、融点で分子配列が融けると考えられるが、その逆のケースが液晶として捉えられる。この観点より Pople と Karasz¹⁵⁾ は分子配列と分子配向の秩序パラメータを独立に定義し、分子の位置交換と分子の再配向に要するエネルギーの相対的大きさによって、それぞれの秩序パラメータの温度変化を協力現象として取扱って、その熱的挙動を大まかではあるが、統一的に記述することに成功している。

サーモトロピック液相では比較的高温で中間相が出現するものが多かったが、1960年代に入って“室温液晶”と呼ばれる一群の化合物が発見され、その熱的研究¹⁶⁾が一段と加速された。



従来の研究は炭化水素鎖の長さ n 、または m を系統的に変えてその転移点や融点、それに伴うエントロピー変化を追跡した研究が多かったが、辻¹⁷⁾は観点を変えて片側の炭化水素を同一にし、他端の置換基 X の極性を変えた一群の化合物について、中間相の現われ方やエントロピー変化を熱容量測定から研究している。



$X = \text{CN}(\text{HBAB}), \text{Cl}(\text{HBAC}), \text{F}(\text{HBAF}),$
 $\text{CH}_3(\text{HBT}), \text{H}(\text{HBA})$

図10はCl置換体(HBAC)の熱容量曲線のうち、中間相が出現する温度域を拡大した結果である。これまで議論の多かった結晶間転移は見出されなかったが、結晶

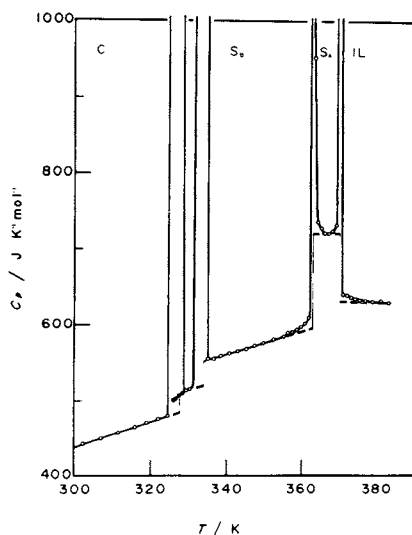


Fig. 10 Heat capacity of *p*-*n*-hexyloxybenzylidene-amino-*p*'-chlorobenzene (HBAC) around its phase transition region.

は 327.7 K で新しく発見された相 S_{III} に移り、更に 330.9 K でスメクティック B 相 (S_B) に移る。更に昇温すると 362.98 K でスメクティック A 相 (S_A) に変化し、最終的に 370.4 K で等方液体になる。新しい相 S_{III} が結晶相か液晶相かは未だ結論が得られていない。

これら一群の化合物の相変化に伴うエントロピー変化の総和¹⁸⁾を示した結果が図 11 である。置換基の運動自由度は殆ど等しいにも拘らず、中間相の出現の仕方は多様性に富み、分子間力の僅かな差が中間相の安定性に及ぼす影響は特長的である。HBAB と HBT はネマティック相のみを与えるが、結晶中でも転移現象を示すことが明らかにされた。HBA は中間相を示さず、直接的に結晶から等方液体に移る。しかし、結晶間転移も含めて全ての相変化に伴うエントロピー変化の和をとると、置換基の種類によらず、ほぼ $94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の一定値を示すことは注目値する。すなわち、たとえ異なった結晶相や液晶相を経由しても、炭化水素鎖の配座の乱れ、分子全体の回転や重心の乱れが協同現象として進行する全過程について見れば、一定のエントロピー変化に対応することを示しており、部分的融解としての逐次相転移の一過程として中間状態の出現を解釈しうることを示唆する点で興味深い。

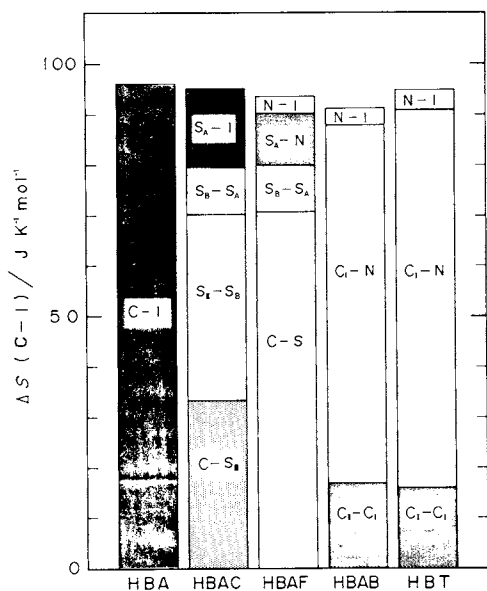


Fig. 11 Histogram of cumulative transition entropies of five mesogenic compounds.

6. 混合エントロピー

純物質のエントロピーには、さまざまな側面からの寄与があるが、その裡の一つが原子核からの寄与である。先ず、核スピンからの効果が挙げられる。核スピン I の原子核には高温エントロピー $k \ln(2I+1)$ が付随する。核スピン間の相互作用は極めて小さく、その縮重が取除かれる温度は 10^{-2} K 以下であり、通常の化学熱力学的研究の範囲外にある。すなわち、熱容量データを零ケルビンに補外する際に、核スピンの寄与は取りこぼされることになる。その物質の分光学的エントロピー S_{spec} と比較するには当然、このことを考慮する必要がある。また、化学反応では当該原子が原系、生成系に等しく寄与するから、そのエントロピーへの寄与は無視して考えることができよう。

今一つは同位体の効果である。NaCl 結晶では Cl^{35} , Cl^{37} が全くランダムに分布している。その乱雑さに基因する混合エントロピーは第三法則によれば最終的に取除かれる筈であるが、関与するエネルギー差が小さくてその秩序化過程は極めて低い温度で起こることが考えられ、事実上凍結していよう。同位体の分離が実際に観測されたのは He^3 - He^4 の液体混合物だけである。

異種原子の混合物に対する熱力学は、AgCl- AgBr 固溶体系についての Eastman¹⁹⁾ の研究によって明らかにされた。彼等は 27% AgCl より成る固溶体の 298.15 K のエントロピーを熱容量測定より決定した。

$$S_{\text{sol}} = \int_0^{298.15} C_{\text{sol}} d \ln T = (104.6 \pm 0.42) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (3)$$

他方、純成分結晶の熱容量データと混合エンタルピーの測定データとを組み合わせると、次の結果となる。

$$S_{\text{sol}} = 0.27 S_{\text{AgCl}} + 0.73 S_{\text{AgBr}} + \Delta_{\text{mix}} H / 298.15 = 109.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (4)$$

高温での固溶体は Cl と Br に関して完全に無秩序である。Cl と Br ではエネルギー的に大きな差があるが、位置の乱れは極低温まで続き、凍結しているであろう。従って、ガラス状態と同じく、両者の混合エントロピー

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(0.27 \ln 0.27 + 0.73 \ln 0.73) = 4.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (5)$$

に相当する分が取残されることになる。事実、この値は上の二つのエントロピーの差とよく一致する。

先に柔軟性結晶同志は相互溶解度が極めて大きいことを述べた。他方、通常の秩序結晶では他成分を殆ど溶かさないので特長である。従って、二成分系柔軟性結晶の固溶体を冷却すると、秩序状態に移ると同時に溶解度が急に減少して相分離が進行する可能性がある。守屋ら²⁰⁾

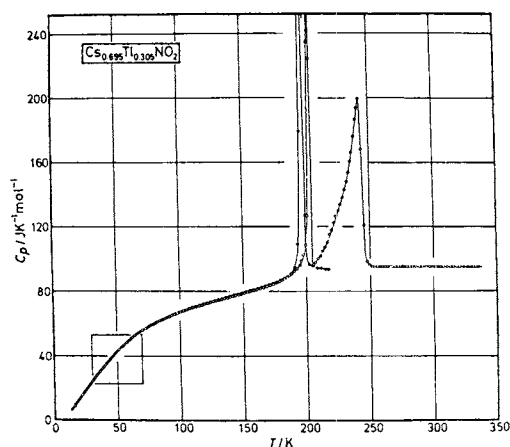


Fig. 12 Heat capacity of $\text{Cs}_{0.695}\text{Tl}_{0.305}\text{NO}_2$ crystal. The bracket indicates the temperature region in which glass transitions take place.

はこの観点から固溶体系の熱力学的研究を進めた。 TlNO_2 , CsNO_2 は共に室温で CsCl 型の柔粘性結晶となり、全域固溶体が形成することが知られている。 $\text{Cs}_{0.695}\text{Tl}_{0.305}\text{NO}_2$ の組成をもつ固溶体の熱容量測定の結果が図12である。この試料を通常速度 (2 K min^{-1})で冷却すると、約200 Kで相転移を起こして低温秩序相に移る。この転移点の直上では発熱現象が長時間つづき、純成分結晶への相分離が進行することが明らかにされた。約350時間かけて相分離を完遂させた試料について再測定を行った結果が図中の白丸であって、最早安定化は認められない。従って、先の急冷試料は準安定相であることを示している。安定試料は203 Kに共析点を示し、それに引続いて起こるピークは再固溶過程に相当する。この測定結果から、低温安定相→共析点→高温相→低温準安定相のループ計算を行うと、エントロピー差として $(4.4 \pm 2.0)\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ の値が得られるが、成分イオンのモル分率を考慮した理想混合エントロピー $5.2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ とよく一致する。この固溶体系の場合、陽イオンの位置の乱れに加えて陰イオンの配向の乱れの凍結も関与するので、その推定分だけ誤差が増えるのは避けられないが、直接に相分離を示す系についての実験として興味ある例と考えられる。

7. エンタルピー計としての断熱カロリメータ

もともと断熱カロリメータは熱容量を測定しているのではなく、試料のエンタルピー・温度曲線を求めているのである。これを微分することによって熱容量が計算されているに過ぎない。この際、温度が有限幅に相当する平均熱容量と、無限小に相当する真の熱容量が定義されるが、後者を求めるには前者に曲率補正を施す必要があ

ることは、既に²¹⁾述べられた通りである。

完全な断熱条件下で一定量の熱を供給した後の平衡温度を測定するという操作を繰返すと、例えば相変化に際して図13のような結果が得られよう。ここでは融解過程に伴うモルエンタルピー変化が示されている。現実の試料は多少とも不純物を含んでいるので、熱力学的に定義されるように真に一定の温度でのエンタルピーの不連続的变化(潜熱)は観測されない。点線はそれぞれ結晶、および液体の熱容量に基づく変化で、これを融点 T_{fus} に補外して融解のモルエンタルピー変化が決定される。従って、熱容量としてどのような値を採用したかによって $\Delta_{\text{fus}}H$ の値は変ることになり、用いたベースラインを明確に記述しておくことが重要である。これは融解に限らず、結晶間転移も含めて相変化一般に言えることである。

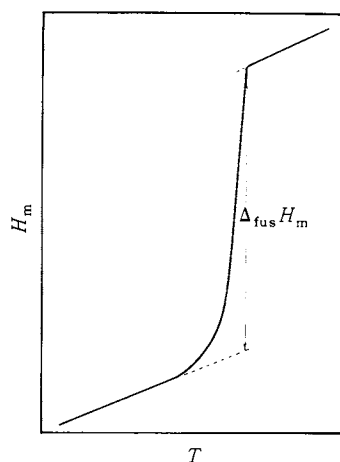


Fig. 13 Enthalpy versus temperature curve around a melting point.

一般に不純物は液相には溶け込むが、固相に溶けることは稀である。この liquid-soluble, solid-insoluble の仮定に基づいて、融点でのエンタルピー変化の挙動から試料中の不純物総量を決定する方法は、最も標準的な純度決定法として古くから用いられてきた。

融解現象に熱力学を適用すると、多くの教科書に示されている次式が導かれる。

$$-\ln(1-x_2) \simeq A\Delta T(1+B\Delta T+\cdots) \quad (6)$$

x_2 は温度 T_{fus} での液相中の不純物モル分率、 $\Delta T = T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}}$ は融点降下で、 T_{fus}^* は純粋試料の融点、 T_{fus} は測定試料の融点である。 $A = \Delta_{\text{fus}}H/RT_{\text{fus}}^2$ は氷点定数、 B は第2氷点定数と呼ばれる。熱測定の対象となる高純度試料では $x_2 \ll 1$ 、従って第1項だけで良く近似でき、次式に変換される。

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - (x_2/A)/f \quad (7)$$

T_{fus} は試料中の液体部分の分率が f で与えられる時に

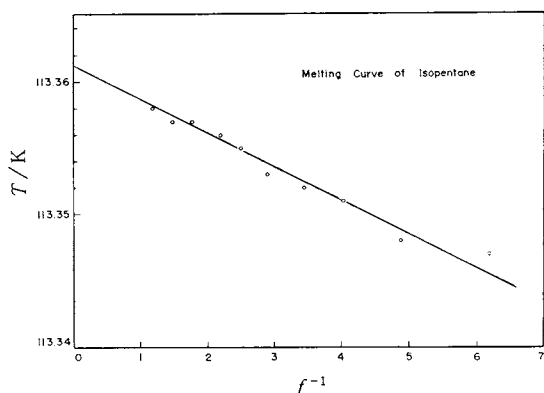


Fig. 14 Fusion temperature of isopentane plotted against reciprocal fraction melted.

観測される融点で、先のエンタルピー曲線から求めることができよう。 f の各々の値に対する平衡融点 T_{fus} を観測し、それを $1/f$ に対してプロットすれば図14のような直線が得られよう。これを $1/f \rightarrow 0$ に補外すれば純物質の融点 T_{tp}^* (厳密には三重点)が、直線の勾配と氷点定数の値から不純物のモル分率 x_2 が、それぞれ実験的に精度よく決定される。多くの分析手段では特定の不純物量のみを定量するのに適しているが、この方法では不純物の種類は特定できないが、その総量を決定しうるのが特長である。実際には平衡融点を決定するのは大変な作業である。物質によっては、一つの平衡点を決めるのに2~3時間を要することもある。局所的に過熱された試料が平衡温度に戻るためには、いったん融けた部分が再結晶化することが必要で、結晶化しにくい試料では、たとえ未融解の結晶部分が核として残存していても、平衡値に達するのに数十時間を必要とすることすらある。純度決定を主目的とした特別製のカロリメータでは、熱平衡に達しやすい工夫が設計のポイントになっている。

不純物が固体中にも一部が溶け込む時には、このプロットは直線にはならない。 f のある値に対する液体中の不純物量 x と不純物総量 x_2 とが $x_2 = xf$ の関係を満たさないからである。この場合の取扱いはMastrangeloら²²⁾によって拡張され、次式が導かれている。

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{x_2}{A} \left(\frac{K}{1-K} + f \right)^{-1} \quad (8)$$

x_2 , A , f の意味は前と同じ、 K は不純物の固相と液相への分配比を示す因子である。図15は $\text{CFCl}_2\text{-CFCl}_2$ 結晶²³⁾の融解平衡曲線を示すが、 f の逆数に対して T_{fus} は直線を与えない。式(8)を用いて最少二乗法により、この曲線を再現するパラメータを決定すると、 $K=0.2128$, $T_{\text{fus}}^* = 297.91 \text{ K}$, $x_2 = 7 \times 10^{-4}$ (99.93%純度)の値が得られる。

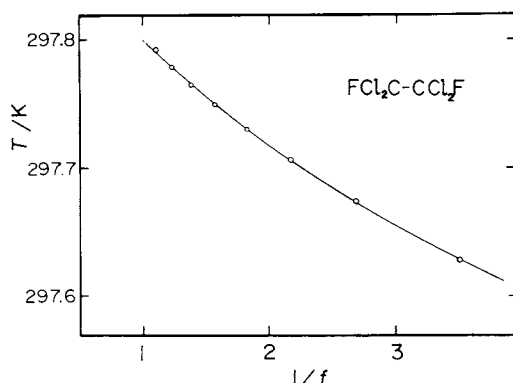


Fig. 15 Melting equilibrium curve of $\text{CFCl}_2\text{-CFCl}_2$.

8. ギブズエネルギーと相の熱力学安定性

1気圧下における固体、液体の標準エンタルピー $H^\circ - H_0^\circ$ 、エントロピー S° が温度の関数として決定されると、標準ギブズエネルギー $G^\circ - H_0^\circ$ が計算によって直ちに求められる。この関数は相の安定度、化学反応の標準平衡定数 K° を決定する量として重要な熱力学量であることは言うまでもない。 $H^\circ - H_0^\circ$, $G^\circ - H_0^\circ$ は共に温度によって急激に変化する量であるため、多くの熱力学データ数値表には $(H^\circ - H_0^\circ)/T$, $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ のように、温度で割ることによって変化を緩やかにする形で表示されている。この形式によってデータの補外や補間が容易になり、平衡定数の算出やデータの首尾一貫性の検討にも役立つことになる。

有機、無機を問わず、物質に多形現象はつきものである。その出現の仕方はさまざまであり、準安定相の出現条件やその相対的安定性は、熱分析などの方法によって十分に検討することができよう。しかし、定量的に論じようとするれば、やはり低温からの熱容量データが必要となろう。図16はシクロヘキサノール結晶¹⁾のI, IIおよびIII相のギブズエネルギー曲線¹⁾を温度の関数として画いたものである。最高温のI相は安定低温相IIへの平衡転移点以下に冷却されても容易に相変化を示さず、過冷却を起こして最終的にガラス状態になる。これを昇温すると、種々の中間相を経たのち結晶相IIIに移ることが明らかにされたが、これを定量的に確かめたのがこの図である。III相とII相は高温I相とそれぞれ2448 K, および265.3 Kでギブズエネルギーが交叉し、II相とIII相のエネルギー差は零ケルビンで 70.2 J mol^{-1} と計算される。しかし、低温準安定相IIIはループ計算から第三法則に従うことが明らかとなり、乱れの凍結は存在しない。ギブズエネルギー曲線は安定相IIと同じく、零ケルビンで水

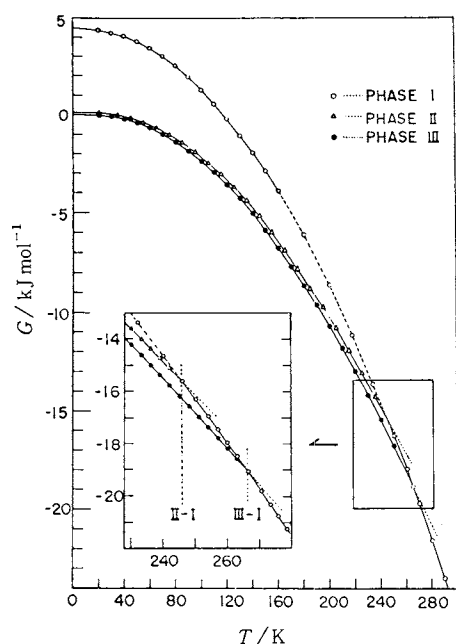


Fig. 16 Gibbs energy relationship among three crystalline phases of cyclohexanol.

平になる。過冷却 I 相は 150 K 以下で凍結するので、そのギブズエネルギーは定義できず、従ってここに示されている曲線は 1 K min^{-1} の速度で冷却された試料に対応するものである。零ケルビンでのエネルギー差は 4.57 kJ mol^{-1} にも達する。

化学反応に適用した例として、テトラオキサン単量体より結晶性ポリオキシメチレンへの重合の熱力学の例を挙げよう。通常、ある化学反応の反応熱 $\Delta_r H$ を決定すると、それに関与する原系、生成系のエントロピーを文献の中から探し出し、その平衡定数が計算されるのが常である。しかし、重合反応に限って言えば、得られる高分子物質の特性は重合条件によって異なるであろう。枝分れの度合いや結晶化度など、実験条件によって微妙に変わるものと考えられる。従って、そのような特性評価を充分に行わないで、単に重合熱 $\Delta_{\text{pol}} H$ と重合エントロピー $\Delta_{\text{pol}} S$ のデータを組み合わせただけでは大きな危険を伴うことは避けられない。

テトラオキサンは γ 線照射試料を後重合させることにより、極めて結晶性の高いポリオキシメチレンを与える。この過程は

Calvet のマイクロカロリメータで追跡して、そのエンタルピー変化を精度よく決定²⁴⁾ することができる。すなわち、後重合の温度を 40°C 付近に選ぶと重合開始までに適当な長さの誘導期間を必要とし、熱慣性の大きいカロリメータでも重合開始時をうまく決定することが可能となる。化学結合の数は単量体、重合体で等しいため、重合熱の値は小さく、 40°C で $\Delta_{\text{pol}} H = -(27.6 \pm 1.3) \text{ J g}^{-1}$ と決められた。次に、このようにして得られた結晶性高分子と単量体の熱容量測定を別々に行った結果が図 17 に示される。市販のポリオキシメチレンでは 200 K 付近にガラス転移特有の僅かな熱異常が見出され、非晶質部分の共存を示しているが、本試料の熱容量測定ではこのようなガラス転移現象は観測されず、その X 線写真が示す高度の結晶性とよく対応している。

原系のテトラオキサン、生成系のポリオキシメチレンのそれぞれの熱力学関数、および固相重合に伴うギブズ

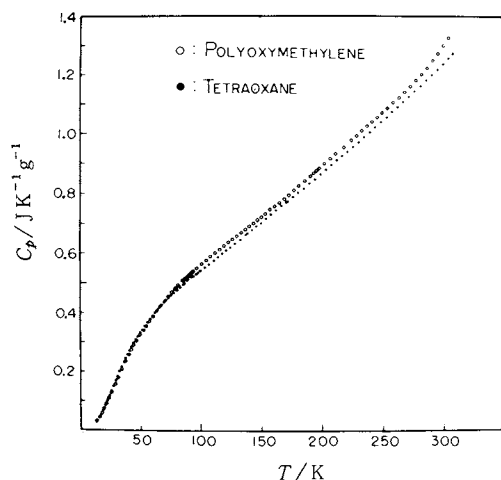


Fig. 17 Heat capacities of tetraoxane and polyoxymethylene.

Table 4 Standard thermodynamic functions of tetraoxane and polyoxymethylene POM, and Gibbs energy change for solid state polymerization.

T/K	Tetraoxane		POM		$-\Delta_{\text{pol}} G^\circ$ J g^{-1}
	S° $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$ $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	S° $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$ $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	
20	0.0322	0.0242	0.0397	0.0263	34
40	0.1523	0.1030	0.1531	0.1002	34
60	0.2875	0.1813	0.2850	0.1767	34
80	0.4131	0.2456	0.4121	0.2435	34
100	0.5269	0.2982	0.5297	0.3005	34
140	0.7301	0.3865	0.7398	0.3941	34
180	0.9146	0.4644	0.9288	0.4742	35
220	1.0883	0.5378	1.1070	0.5499	36
260	1.2561	0.6099	1.2792	0.6242	36
300	1.4212	0.6827	1.4496	0.7000	37

エネルギー変化 $\Delta_{\text{pol}}G$ の温度依存性を示したのが表4である。 $\Delta_{\text{pol}}G$ は対応する $\Delta_{\text{pol}}H$, および $\Delta_{\text{pol}}S$ の符号と大きさに応じて, 種々の温度変化のパラエティを示す。現在の系では $\Delta_{\text{pol}}H$, $-\Delta_{\text{pol}}S$ 共に値は小さいけれども負の値を示し, 従って測定温度領域では常に $\Delta_{\text{pol}}G < 0$ となる。且て, トリオキサン $\rightarrow$ ポリオキシメチレンの固相重合では床温度が存在すると報告されていたが, その結論は別々の文献値に基づいており, このような小さな値のエンタルピー項(security factor)とエントロピー項(freedom factor)の微妙な競合が起こる系では, データの選択は極めて重要な問題となろう。熱測定ではカロリメータの精度・確度は言うに及ばず, 物質の純度や反応の完結度, 副反応の程度など, 物理的, 化学的“純度”についても深い考察が同じように要求される所以である。

文 献

- 1) K. Adachi, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1073 (1968).
- 2) T. Matsuo, M. Oguni, H. Suga, S. Seki and J. Nagle, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 57 (1974).
- 3) H. Kiriya and R. Kiriya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 114 (1970).
- 4) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 716 (1979); **52**, 728 (1978); T. Matsuo and H. Suga, *Rev. Inorg. Chem.*, **3**, 371 (1981).
- 5) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 815 (1974).
- 6) L. Onsager, “Ferroelectricity” ed. E. Weller, p.16, Elsevier, Amsterdam (1967).
- 7) M. Ueda, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, 1165 (1982).
- 8) Y. Tajima, T. Matsuo and H. Suga, *Nature*, **299**, 810 (1982).
- 9) K. Moriya, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 1103 (1983).
- 10) H. Suga and S. Seki, *Faraday Discussion No. 69*, 21, Roy. Soc. Chem., 1980.
- 11) N. G. Parsonage and L. A. K. Staveley, “Disorder in Crystals”, Oxford Univ. Press, 1978.
- 12) W. Kraser, U. Buchenan and S. Haussühl, *Solid State Commun.*, **18**, 287 (1976).
- 13) N. Nakamura, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2755 (1980).
- 14) K. Moriya, Doctoral Thesis, Osaka University (1982); K. Moriya and H. Suga, *Kagaku*, **38**, 599 (1983) Kyoto.
- 15) J. A. Pople and F. F. Karasz, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 28 (1961); **20**, 294 (1961).
- 16) M. Sorai, “Netsu-Ondosokutei to Netsu-bunseki 1982” p.77, Kagakugijyutsusha.
- 17) K. Tsuji, M. Sorai, H. Suga and S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **41**, 81 (1977); **87**, 293 (1982); **87**, 305 (1982); **90**, 97 (1982).
- 18) K. Tsuji, M. Sorai, H. Suga and S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **90**, 85 (1982).
- 19) E. D. Eastman and R. D. Milner, *J. Chem. Phys.*, **1**, 444 (1933).
- 20) K. Moriya, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 1121 (1983).
- 21) Y. Takahashi and M. Kamimoto, *Netsu Sokutei*, **10**, 115 (1983).
- 22) S. V. R. Mastrangelo and R. W. Dornte, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6200 (1955).
- 23) K. Kishimoto, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1691 (1978).
- 24) K. Nakatsuka, H. Suga and S. Seki, *Polym. Lett.*, **7**, 361 (1969).