

# 状態とその物理化学的变化に対する表記法、 化学熱力学における「標準」という語の意義、 熱力学関数の汎用数値表形式に対する覚書 (1981年推奨)

国際純正・応用化学連合会  
物理化学分科会  
化学熱力学委員会\*

状態とその物理化学的变化に対する表記法、  
化学熱力学における「標準」という語の意義、  
熱力学関数の汎用数値表形式に対する覚書  
(1981年推奨)

「物理・化学量および単位」に関する記号と術語の手引・付録 IV

(Appendix IV to *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*)

編集責任者 J. D. COX, National Physical Laboratory, Teddington, U.K. 作業グループのメンバー  
S. ANGUS (ロンドン); G. T. ARMSTRONG (ワシントン); R. D. FREEMAN (オクラホマ州ステルウォーター); M. LAFFITTE (マルセイユ); G. M.

\* 1979~1981年の委員会メンバーは以下のとおりである。

委員長: M. LAFFITTE (フランス); 秘書: G. M. SCHNEIDER (西ドイツ); 正委員: S. ANGUS (イギリス); G. T. ARMSTRONG (アメリカ); V. A. MEDVEDEV (ソ連); Y. TAKAHASHI (日本); I. WADSO (スウェーデン); W. ZIELENKIEWICZ (ポーランド); 準委員: H. CHIHARA (日本); J. F. COUNSELL (イギリス); M. DIAZ-PENNA (スペイン); P. FRANZOSINI (イタリア); R. D. FREEMAN (アメリカ); V. A. LEVITSKII (ソ連); G. SOMSEN (オランダ); C. E. VANDERZEE (アメリカ); 国家代表: J. PICK (チェコスロバキア); M. T. RÄTZSCH (東ドイツ)。

SCHNEIDER (委員長, ボッフム); G. SOMSEN (I. 2委員会より, アムステルダム); C. B. ALCOCK (トロント); P. W. GILLES (II. 3委員会より, カンサス州ローレンス)

## 1 序 論

「物理・化学量および単位」に関する記号と術語の手引<sup>1)</sup>、(以下 IUPAC 手引と略称)の 2.4 節には、熱力学および関連諸量に対する記号が表示されている。同じく 2 章に与えられている他の記号と共に、これらの記号は熱力学研究者がしばしば必要とする、さらに複雑な組合せ記号へと発展するための基礎となるものである。

本付録 IV\*\* は、IUPAC 手引の本文中でごく大まかにしか扱われなかった化学熱力学の以下の諸問題への手引として補うことを目的とする。

- 集合状態の記号
- 物理化学的变化の記号
- 「標準」という語の適切な使用法
- 熱力学諸関数の汎用データ表記形式

以下の取扱いは IUPAC 手引の本文<sup>1)</sup>および付録 I<sup>1)</sup>と首尾一貫している。ここに実例として挙げられている記号の大部分は、文献 1 に与えられているものより複雑であるが、必要以上に複雑化することは慎むよう注意を促したい。記号は厳密であるべきだが、不必要に複雑になってはいけない。例えば、以下の 2.3 節で引用される記号  $f(\text{NH}_3, g, 500 \text{ K}, 2 \text{ MPa})$  は温度 500 K、圧力 2 MPa でのアンモニア気体の逸散能を示しているが、

\*\* : この付録 IV の暫定版は 1979 年に出版された<sup>2)</sup>。

本資料は日本化学会誌「化学と工業」第 37 巻第 1 号 151-7 頁(1984)に掲載されたもので、日本化学会標準化委員会の許可を得て、関連研究者の多い日本熱測定学会の機関誌「熱測定」に転載するものである。

転載を許可された日本化学会標準化委員会並びに仲介の労をとられた菅 宏教授に深謝する(編集委員会)。

既に文章中で考察の対象となる分子種がアンモニア気体のみであることが明示されていれば、 $f(500\text{ K}, 2\text{ MPa})$ の簡潔な表現で十分であろう。

## 2 集合状態

### 2.1 集合状態に対する単一記号

熱力学諸量を示す記号には、どの集合状態（物質の状態、または単に状態）をさしているかを明示する注釈が必要となる場合が多い。さらに化学反応に関与する化学種を示す記号、本文や図表中で用いる化学種の簡略化記号にもその集合状態を明らうに指定する必要がある。どの場合であれ、集合状態を示すには標準的記号を使用することが推奨され、多くの場合に以下の単一記号を用いて目的を達することができよう。必要とあれば拡張記号（IUPAC 手引の 2.10 節参照）を用いればよく、以下の 2.3 節でその実例を説明する。

次のリストで単一文字の記号は三つの基本的集合状態、すなわち気体、液体、固体を示し、組み合わせ文字の記号はより詳細に状態を記述するのに使われる。

- 記号  $g$  は気体、または蒸気の状態を示す。
- 記号  $l$  は液体を示す。
- 記号  $s$  は固体を示す。
- 記号  $cd$  は凝縮相（すなわち固体、または液体）を示す。
- 記号  $fl$  は流体（すなわち気体、または液体状態）を示す。
- 記号  $lc$  は液晶（異方性液体）を示す。
- 記号  $cr$  は結晶性固体を示す。多形が存在する場合には、 $cr$  の記号に問題とする結晶形を指定する別記号を付加える。別記号はローマ数字が好ましく、その数字の結晶学的意味を本文中に定義しておく（後述の実例を参照されたい）。
- 記号  $am$  は無定形固体を示す。
- 記号  $vit$  はガラス状態を示す。
- 記号  $ads$  は吸着媒上に吸着した分子種を示す。
- 記号  $mon$  は単量体の形にある状態を示す。
- 記号  $pol$  は重合体を示すのに用いる（多くの場合、分子が単量体か重合体かの区別は記号を使わなくても状況判断がつくであろうから、あいまいさが残る場合にのみ本記号を使うべきである）。
- 記号  $sln$  は溶体を示す。多くの場合にそれが液溶体をさすか、固溶体をさすかは明らうであろう。それが不明の場合には補足記号をつける（後述 2.3 節の実例参照）。

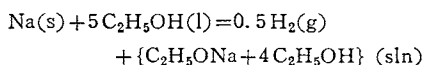
●記号  $aq$  は溶媒が水の溶液（すなわち水溶液）をさすのに用いられる。過去にこの記号は時として無限希釈の水溶液を示すのに使われたが、無限希釈に対しては、今後は記号  $\infty$  (2.2 節、および脚注<sup>\*b</sup>参照) をつけ加えて示される。

上の諸記号は省略記号（ピリオド）をつけないでローマン体（立体）で印刷し、指定しようとする物理・化学量、ないしは化学物質を表わす記号の後へカッコつきで用いる。

#### 実例

記号	意味
HCl(g)	気体の塩化水素
$\alpha(l)$	ある液体の体膨張率
KBr(s)	固体の臭化カリウム
$C_V(fl)$	ある流体の定容熱容量
$C_p(cd)$	ある凝縮相の定圧熱容量
$V_m(lc)$	ある液晶のモル体積
$U(cr)$	ある結晶の内部エネルギー
$MnO_2(am)$	二酸化マンガンの無定形固体
$MnO_2(cr, I)$	二酸化マンガンの結晶 I
$\phi(vit)$	ある物質のガラス状態での流動率
$\rho(ads)$	ある吸着分子種の密度
$\beta(sln)$	ある溶体の圧縮率
NaOH(aq)	水酸化ナトリウムの水溶液
NaOH(aq, $\infty$ )	無限希釈状態の水酸化ナトリウム水溶液

#### 化学方程式



### 2.2 単一の下つき添字と上つき添字の使用

下つき添字、または上つき添字（IUPAC 手引<sup>1)</sup>の 2.11 節参照）を 1 個つけるか、または後述の 2.3 節で記述される拡張記号を使うと、物質の状態をさらに詳しく表わすことができる。上つき添字  $\circ$ （この記号は  $\ominus$  におきかえた方がよい）の意味は 4.1 節で詳しく説明される。

2 個以上の添字をコンマで区別して使用すれば便利なおことがある。しかし、添字そのものに添字をつけることは避けるべきで、その場合には拡張記号の使用がおすすめされる。

<sup>\*b</sup> 主記号にカッコをつけて  $sln$  の記号を用いることは不必要である。記号  $\infty$  は溶液にのみ用いられるからである。

実 例

記 号	意 味
$S_m^{\circ}(g)$	ある気体の標準モルエントロピー
$C_{p,2}^*$	純物質 2 の定圧 (モル) 熱容量*
$\sigma_B^*(l)$	純液体 B の表面張力
$H_B^{\circ}$	無限希釈 (脚注*) の状態での溶質 B の部分モルエンタルピー
$\gamma^{ig}(g)$	ある理想気体の $C_p/C_V$ の比

相を問題にしているか疑義を生じる恐れのある場合には文章中で明確にする。

$\gamma(\text{sln}, 0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ of Na I in acetone}, 293.15 \text{ K})$	重量モル濃度が $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ と指定された Na I のアセトン溶液が $293.15 \text{ K}$ で示す粘性率)
$\lambda(\text{s, sln}, w_{\text{Cu}}=0.9, w_{\text{Ag}}=0.1)$	質量分率が $0.9$ の Cu と $0.1$ の Ag より成る固溶体の熱伝導率)
$f(\text{NH}_3, \text{g}, 500 \text{ K}, 2 \text{ MPa})$	温度 $500 \text{ K}$ , 圧力 $2 \text{ MPa}$ の気体アンモニアの逸散能

2.3 集合状態に対する拡張記号

与えられた集合状態が二相、または二成分以上からなる場合などは、前節の単一記号では不適切なことがある。その場合には拡張記号が必要で、これを使用する時には著者が説明する必要がある。その際の詳細な規則を述べることはできないが、IUPAC 手引の 2.10 節に与えられている原則を守れば、必要な情報を脱落させたり疑義を生じることなしに、意図する物理的意味を伝達するための表記法を作り出すことができよう。以下に述べる幾つかの点に留意されたい。

純物質であれ二成分以上の系であれ、相の間に平衡が成立った状態を示す記号は sat である。立体で印刷し、添字として使うか、またはカッコ内に用いる。

臨界点にある状態は、それが流体 (例えば気・液臨界点) であれ結晶 (例えば超伝導臨界点) であれ記号 c で示し、立体で印刷される。c は熱力学量を示す記号の下つき添字、または上つき添字として用いる。

混合物系、ないしは溶液系の定量的組成は化学式を使うか、成分記号のあとにカッコをつけた簡潔形で指定することができる。その表現は数値を用いて定量的でなければならない、またそれが質量分率、モル分率、体積分率、重量モル濃度などのいずれを示すかを、省略形でもよいから指定する必要がある。この種の拡張記号をわかりやすくするためには、個々の記号をコンマや+記号などで区分けする必要がある。以下の実例を参照されたい。

熱力学量が、どの温度や圧力での値かを指定する数値は、記号のあとのカッコ内におくことができる。

実 例

記 号	意 味
$\rho^*(l, \text{sat}(g), 410 \text{ K})$	温度 $410 \text{ K}$ で自身の蒸気と平衡状態にある液体の密度
$T_c(0.8 \text{ N}_2 + 0.2 \text{ O}_2)$	モル分率 $0.8$ の窒素と残りが酸素より成る系の臨界温度。どの

\* IUPAC 手引の 1.4 節に説明されているように、モル量を示していることが明りょうな場合には、モルを示す下つき添字  $m$  を省略することが許される。

3 熱力学における物理化学的变化

3.1 物理化学的变化を表わす二つの方法

熱力学で用いられる過程 (process) という語は、系に物理的变化、ないしは化学的变化が起こることを意味する。熱力学的变化は特定の性質を示す記号の前に演算子記号  $\Delta$  をつけて表わされ、変化の性質は補足記号で明示されよう。補足記号のつけ方には 2 種類あって、(i) 標準的記号を上つき添字、下つき添字として用いるか、(ii) 特殊な添字を使って問題とする変化を示す。次に二つの方法を別々に述べよう。

3.2 標準的記号を使って物理化学的变化を表わす方法

最終状態 b に対する性質 X の値と初期状態 a に対する値との差を表わすのに記号  $\Delta_b^a X$  を用いるのが便利である。従って  $\alpha, \beta$  を物理的状态、ないしは化学種を示す一般記号とすれば、 $\Delta_b^a X$  という記号は過程  $\alpha \rightarrow \beta$  に伴う性質 X の変化量を表わすことになる。この表記法は化学的变化を示すには幾分かやっかひになりがちなので、実際にはほとんどが物理的变化 (状態変化) を示すのに使われている。2.1 節で与えられた標準的記号が、以下の実例に示されるやり方で  $\Delta$  の添字として用いられる。

実 例

記 号	意 味
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, \text{s}} S^{\circ} = S^{\circ}(g) - S^{\circ}(\text{cr})$	ある物質が結晶から気体に変る際の標準 (モル) エントロピー変化*, すなわち結晶性固体の標準昇華エントロピー
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} U_m^{\circ} = U_m^{\circ}(g) - U_m^{\circ}(l)$	ある物質が液体から気体に変る際の標準 (モル) 内部エネルギー変化, すなわち液体の標準蒸

発エネルギー  
 $\Delta_{\text{li}} H^\circ = H^\circ(\text{l}) - H^\circ(\text{s})$  ある物質が固体から液体に変  
 際の標準 (モル) エンタルピー  
 変化\*<sup>o</sup>, すなわち固体の標準融  
 解エンタルピー

### 3.3 特殊記号を用いて物理化学的变化を表 わす方法

特殊な記号を用いて物理化学的变化を示す方法は 3.2  
 節での手法よりもさらに伝統的なやり方であって、状態  
 変化には特殊記号(そのうち12個は以下で推奨されて  
 いるが、すべての状況に対処しきれものではない)を  
 必要とする不利な点があるが、化学変化を表わすには非  
 常に有利である。

- 記号 vap は液体の蒸発 (気化) を示す。
- 記号 sub は固体の昇華 (気化) を示す。
- 記号 fus は固体の融解を示す。
- 記号 trs は一つの固相から他の固相への相転移を示  
 す。
- 記号 mix は液体の混合を示す。
- 記号 sol は溶解過程を示す。
- 記号 dil は溶液の希釈を示す。
- 記号 r は化学反応一般を示す。
- 記号 c は燃焼反応\*<sup>d</sup> を示す。
- 記号  $\#$  は反応系より活性錯体, ないしは遷移状態が  
 生じる過程を示す。
- 記号 f は構成元素より当該化合物を作る反応 (生成  
 反応) を示す。
- 記号 at は化合物が構成気体原子に分かれる過程  
 (原子化反応) を示す。

上記の諸記号はいずれも省略記号 (ピリオド) なし  
 に、立体文字で用いられる。

補足記号 q は従来の文献で次の四つの位置, すなわち  
 $\Delta X_q, (\Delta X)_q, \Delta^q X$  および  $\Delta_q X$  の形で用いられてき  
 きた。現在ではこのうち最後の形が推奨されているが、活  
 性状態を示す記号のみは上つき添字の格好で  $\Delta^* X$  とし  
 て示される。臨界状態を意味する上つき添字 c と、燃焼  
 反応を示す下つき添字 c が混乱する恐れはほとんどない  
 が、あいまいさが生じる時には c の意味を明確に定義す  
 べきであろう。

#### 実例

記号 意味  
 $\Delta_{\text{vap}} U_m = U_m(\text{g}) -$  液体の蒸発に伴う標準モル内部

\*<sup>d</sup> 問題とする燃焼の反応形式を本文中で明りょうにす  
 る必要がある。最も普通に燃焼といえば、有機化合物  
 の完全酸化反応を意味する。

$U_m(\text{l})$  エネルギー変化  
 $\Delta_{\text{sub}} S_m^\circ = S_m^\circ(\text{g}) -$  固体の昇華に伴う標準モルエン  
 $S_m^\circ(\text{s})$  トロピー変化  
 $\Delta_{\text{fus}} \alpha = \alpha(\text{l}) - \alpha(\text{s})$  固体の融解に伴う体膨張率の変  
 化  
 $\Delta_{\text{trs}} C_V(\text{cr II} \rightarrow \text{cr III}) =$  結晶形 II から結晶形 III への, 相  
 $C_V(\text{cr III}) - C_V$  転移に伴う (モル) 定容熱容  
 (cr II) 量\*<sup>o</sup> の変化  
 $\Delta_{\text{mix}} V_m(313.15 \text{ K}) =$  温度 313.15 K で混合物 1 モル  
 $[V_m - \sum x_B V_B^*]$  を作る際の体積変化  
 (313.15 K)  
 $\Delta_{\text{sol}} H_m(\text{B}, x_B =$  溶質 B を溶かしてモル分率 0.1  
 0.1) の溶液を作る際の溶質のモルエン  
 タルピー変化  
 $\Delta_{\text{dil}} H_m(m_1 \rightarrow m_2)$  重量モル濃度  $m_1$  の溶液を  $m_2$   
 まで希釈する際の溶質のモルエン  
 タルピー変化  
 $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ K})$  温度 1000 K での化学反応に伴  
 う標準 (モル) ギブズエネルギー  
 変化\*<sup>o</sup>  
 $\Delta_c H^\circ(n\text{-C}_4\text{H}_{10}, \text{g},$  ブタン気体の燃焼, すなわち  
 298.15 K)  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 6.5 \text{ O}_2(\text{g}) = 4 \text{ CO}_2$   
 $(\text{g}) + 5 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$  の反応が 298.15  
 K で起こる際の標準 (モル) エン  
 タルピー変化\*<sup>o</sup>  
 $\Delta_f S^\circ(\text{HgCl}_2, \text{cr},$  298.15 K で構成元素より塩化  
 298.15 K) (II) 水銀を生成する反応, すな  
 わち  $\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{HgCl}_2$   
 (cr) に伴う標準 (モル) エント  
 ロピー変化\*<sup>o</sup>  
 $\Delta^* H^\circ(298.15 \text{ K})$  298.15 K での活性化過程に伴  
 う標準 (モル) エンタルピー変  
 化\*<sup>o</sup>  
 $\Delta_{\text{at}} H(\text{CH}_4, 298.15 \text{ K})$  298.15 K での  $\text{CH}_4$  分子の原  
 子化過程  $\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}(\text{g}) + 4 \text{ H}$   
 (g) に伴うエンタルピー変化。

## 4 化学熱力学における「標準」という語 の意義

### 4.1 標準状態の概念

「標準」という言葉は IUPAC 手引<sup>1)</sup>の 2.11 節 (標  
 準を示す別の記号 ° と ⊙ が与えられている) で使用され  
 ているが、その定義や適切な使用方法について説明が与え  
 られていない。熱力学量や状態という言葉に「標準」と

いう形容詞をつける際の正しい使用法を強調するのがこの節の目的である。

ある種の熱力学量は、その絶対値を知ることができない。温度や圧力などの変数を変えた際の変化量だけが測定対象となる。従って任意の物質に対して、どの状態からの変化量かを示すベースラインを定義しておくことが重要となる。「標準状態」とは正にこのベースラインをさすのである。

純物質に対しては、選択に任意性はあるが正しく定義された圧力下であり、明らかに定義された集合状態にある物質に対してこの標準状態の概念が適用される。歴史的に標準状態として定義された圧力、すなわち「標準状態圧力」は1標準気圧 (101 325 Pa) であり、ほとんどの既存のデータはこの値に準拠している。SI 単位系の普及とともに気圧単位を使い続けることが不便になり、法的にその使用が禁じられる国もでてくるようになった。そこで、標準状態圧力を  $10^5$  Pa (1 bar に等しい) と定義して熱力学データを発表することが推奨される。標準状態圧力は一般に  $p^\circ$  の記号が用いられる。従来、 $p^\circ$  は慣習的に1気圧ととられてきたが、これからは  $10^5$  Pa (1 bar) にとることになる。しかし、この標準状態圧力の値の変更は、他の状況下で用いられる“標準圧力”の値には何の効力も及ぼさない。例えば“正常沸点”といえ、これまでどおり 101 325 Pa (1 気圧) 下での沸点である。もちろん、 $p^\circ$  に対して他の値を採用することが望ましい状況も生じるであろうから、すべての著者は採用した値を明記する必要がある。

$p^\circ$  の慣用値が1気圧 (101 325 Pa) から  $10^5$  Pa に変わったことに伴って、すべての物質に対する熱力学量のあるものは、その標準の値が多少とも変動するという波及効果が生じる。凝縮相に対しては、数値の変更の大きさは現在のデータの不確実性に比べて無視しうる場合がほとんどである。しかし、純物質に対する  $S^\circ(g)$  の値、気体分子を含む化学反応の  $\Delta_r G^\circ$  の値は無視しえないほどの変更を伴う。すなわち、次式をご参照いただきたい。

$$\begin{aligned} S^\circ(g, p^\circ=10^5 \text{ Pa}) - S^\circ(g, p^\circ=101\,325 \text{ Pa}) \\ &= R \ln(101\,325/10^5) = 0.11 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}, \\ \Delta_r G^\circ(p^\circ=10^5 \text{ Pa}) - \Delta_r G^\circ(p^\circ=101\,325 \text{ Pa}) \\ &= -RT \{\ln(101\,325/10^5)\} \sum_B \nu_B(g) \end{aligned}$$

ここで  $\nu_B(g)$  は気体物質 B の化学量論係数である。

種々の集合状態にある諸物質の標準状態は、モル分率が  $y_B$  の気体物質 B の化学ポテンシャルを定義する次式から順次に定義していくのが便利である<sup>1,3)</sup>。

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p, y_B) - \mu_B^\circ(T) &= RT \ln(y_B p/p^\circ) \\ &+ \int_0^p (V_B - RT/p) dp. \end{aligned}$$

B が純粋気体 ( $y_B=1$ )、理想的挙動 ( $V_B^{\text{id}}=RT/p$ )、さらに  $p=p^\circ$  という特別の場合には  $\mu_B(T)=\mu_B^\circ(T)$  ということになる。

従って気体物質の標準状態は、それが純気体であれ混合気体であれ、標準状態圧力のもとで理想的なふるまいを示す(仮想的な)純物質状態にとる [付録 I<sup>1)</sup> の A. I. 2, A. I. 3, A. I. 4 および A. I. 5 節と比較されたい]。

純液体物質に対する標準状態は、標準状態圧力下にある純液体にとるのが普通である。

純固体物質に対する標準状態は、標準状態圧力下にある純固体にとるのが普通である。

混合物(溶液および混合物一般)として存在する物質に標準状態の概念を適用するためには、圧力とともに系の組成を定義する必要がある。溶液への適用の一例として「標準状態重量モル濃度」は一般に  $m^\circ$  と書かれるが、慣習として  $m^\circ$  は  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  ととられている。溶液についてさらに議論を進めるには、標準状態圧力下にある非解離性溶質 B の化学ポテンシャルを定義する次式が出发点として便利である<sup>1,3)</sup>

$$\mu_B^\circ(T) = \{\mu_B - RT \ln(m_B/m^\circ)\}^\circ + \int_p^{p^\circ} V_B^\circ dp,$$

ここで

$$\mu_B = \mu_B(\text{solute}, T, p, m).$$

従って溶液中の溶質 B に対しては、標準状態圧力下において  $m_B=m^\circ$  で、活量係数  $\gamma_B$  が  $\gamma_B^\circ$  と同じ値1になるような仮想的溶液を標準状態にとる習わしがある [付録 I<sup>1)</sup> A. I. 11 および A. I. 12 節参照]。

混合物中の物質 B の標準状態は、標準状態圧力下において  $x_B, T, l$  で指定され、活量係数  $f_B$  と相対活量  $a_B$  がともに1となる仮想的溶液の状態にとるのが慣習である [付録 I<sup>1)</sup> の A. I. 7 および A. I. 8 節参照]。

標準状態に関する上の定義では温度について何の指定もない。従って一つの物質に対して、温度の異なる無数の標準状態を定義することが可能となる。しかし一般的には、特定の状況に応じて標準状態の定義の中に 0 K, 273.15 K, 298.15 K などのいくつかの値の一つを基準温度として織りこむのがさらに便利である。この中で最も有用で、使用をすすめたいのは 298.15 K である。この値“298.15 K”は  $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$  のような記号としてよく用いられ、幾分スペースもとるので、この温度に特別な記号をつけるのが便利である。 $T_a, \Phi, T^\circ$  などの諸記号が文献中に見いだされる。ところで  $T^\circ$  は標準温度一般の記号として用いられるので、298.15 K 専用の記号として  $T^\circ$  を使うことは避けたい。現時点では、298.15 K を意味する特別記号については何の推奨

もしない。298.15 K に特別記号を使用したい著者は、それを必ず定義しておく必要がある。著者が明らかに記述する限り他の温度、例えば 427.9 K, を基準温度として採用してはならない理由は何もない。この点を強調しておきたい。

## 4.2 標準熱力学諸量

特定の集合状態におかれた物質の標準化学ポテンシャルを定義する式から、確立された式<sup>3)</sup>を用いてエンタルピー、エントロピー、熱容量などの他の標準熱力学諸量を誘導しうる。標準状態を示す記号<sup>2)</sup>を特定物質の特定熱力学量につけ、あるいは物理化学的变化に伴うその変化量につける事例は既に述べた通りである。標準状態の条件が満たされる場合には記号<sup>o</sup>を除かないで、逆に標準状態の条件が満足されていない場合には記号<sup>o</sup>をつけないことが大切である。例えば化学反応に際して副生成物が生じ、その補正を施さなかった場合などである。(このような補正を施すことを「標準状態への還元」と呼ぶ)。

厳密に言うと上の標準状態はいずれも仮想的状態を指定したものであるが、厳密な定義からのずれが(例えば、やや不純な固体を使用したとか、非理想気体を対象とした場合のように)問題とする量にほとんど影響を及ぼさないか、または過剰量  $X^{real} - X^{id}$  が計算によって求められる限り、実験条件下での実際の状態に関連づけることができる。やや不純な固体を使用した場合には、燃焼反応で詳しく取扱われるように、幾つかの効果を考慮することが必要とならう<sup>4)</sup>。

添字 f の使用法は 3.3 節で論じられた。 $\Delta_f H^o$  の例のように、これにさらに記号<sup>o</sup>を付加することは問題の化合物、およびその構成元素がともに標準状態にあり、さらに構成元素が「基準状態」にあることを意味する。任意の与えられた温度に対し、構成元素の基準状態は、その温度\*<sup>o</sup> および選ばれた標準状態圧力下において最も安定な状態が選ばれる。その結果、 $\Delta_f H^o$  や  $\Delta_f S^o$  を温度の関数として表の形に表わすと、時としてその値に不連続的变化を示すことになる：すなわち、元素が相転移点を通るたびに、その元素の安定な基準状態が変化するからである。 $\Delta_f H^o(\text{SOBr}_2, \text{g})$  の値は 58 °C, 95 °C, および 119 °C 近傍で不連続的变化を示すはずであり、それは  $\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$ ,  $\text{S}(\text{cr, I}) \rightarrow \text{S}(\text{cr, II})$ , および  $\text{S}(\text{cr, II}) \rightarrow \text{S}(\text{l})$  の相変化にそれぞれ対応している。ここで I は硫黄の斜方晶系、II は単斜晶系を表わす。

化学反応を扱う際の重要な標準熱力学量の一つは標準

\*<sup>o</sup> 準安定形をかりに基準状態として選ぶのであれば、著者はこれを明記する義務がある。

ギブズエネルギー変化  $\Delta_r G^o$  で、次式により定義される。

$$\Delta_r G^o = \sum_B \nu_B \mu_B^o(z)$$

ここで  $\nu_B$  は物質 B の化学量論係数であり、 $z$  は集合状態を指定する一般記号である。化学平衡の条件から直ちに

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K$$

が導かれ、 $K$  は熱力学的平衡定数と呼ばれる。 $K$  は無次元量であることに注意されたい。

逸散能係数、ないしは活量係数を使わないで定義された“いわゆる”平衡定数は、組成が変わるにつれて一般には定数とならない。平衡組成は逸散能係数や活量係数を正しく用いて平衡定数に関連づけられるのである。とくに溶液反応の熱力学的平衡定数は、関与する化学種の活量係数のデータ不足もあって不完全なままであり、他の平衡定数で代用しなければならない。生化学で生じる実際の問題に関連して、このような平衡定数についての議論が生物熱力学国際連合合同委員会によって刊行されている<sup>5)</sup>。

## 5 熱力学諸関数の汎用数値表形式

### 5.1 ギブズエネルギーに関連した諸関数

次の諸量  $\{-\{G^o(T) - H^o(0)\}/T, -\{G^o(T) - H^o(298.15 \text{ K})\}/T$  (より適切には  $-\{G^o(T) - H^o(0)\}/T - S(\Phi)$ ,  $-\{G^o(T) - H^o(298.15 \text{ K})\}/T - S(\Phi)$  で、 $\Phi$  は  $T=0$  の状態を示し、慣用のエントロピーをゼロとおける状態である) は、広範囲の温度にわたって熱力学データを表にする際に広く用いられてきた。これらの関数は温度によってゆるやかに変化するのでデータの補間と補外に適し、平衡定数が温度の関数として算出できる。熱力学データの首尾一貫性の検証にも有用である。

これらの諸量の代数的表現は長たらしく、扱いにくい体裁でもあるので、“fef”, “gef”,  $\Phi$  などの簡略記号が用いられてきた。本付録の暫定版<sup>2)</sup>ではその中の  $\Phi$  を提案している。しかし最近になって、上の諸量に対する適切な記号の選択に直接関係する新しい略記法が提案された<sup>6)</sup>。残念なことに、この略記法は提案されて間もないので、本付録の出版をあまり遅らせないようにするためには、十分な考察と議論を深める時間的余裕がなかった。

このような理由で、上の諸量の命名や記号に関してここでは何の推奨も行なわない。この問題についての推奨が近い将来に行なわれることを期待する。

## 5.2 熱力学データの無次元形での表示

モル熱力学諸量の多くは気体定数  $R$ , 場合によっては  $RT$  で割ることにより, 無次元の形で表示するのが好都合である<sup>7)</sup>。それゆえ,  $C_p/R, S^\circ/R, \{H^\circ(T) - H^\circ(0)\}/RT$  などの値を表にするよう考慮することがすすめられる。このような形で発表された数値表には, 用いた  $R$  の値を明示すべきである。

## 6 文 献

- 1) 「物理・化学量および単位」に関する記号と術語の手引: 1979年版, pp. 8~15; pp. 37~41 (付録 I). 編集責任者 D.H. Whiffen (1979 年版), M.A. Paul (1973 年版), M.L. McGlashan (1969 年版). Pergamon Press, Oxford (1979).
- 2) 手引の付録 IV (暫定版) 編集責任者 J.D. Cox, *Pure Appl. Chem.*, 51, 393~403 (1979).
- 3) M.L. McGlashan, *Chemical Thermodynamics*, Academic Press, London (1979).
- 4) M. Månsson and W.N. Hubbard, *Experimental Chemical Thermodynamics*, 1 巻 (S. Sunner and M. Månsson 編集), 5 章, Pergamon Press, Oxford (1978).
- 5) 生化学における平衡データの測定および表示に関する推奨 (生物熱力学国際連合同委員会起草). CODATA

- BULL.*, 20 (1976); 以下の雑誌にも出版されている; *Q. Rev. Biophys.*, 9, 439~456 (1976); *J. Biol. Chem.*, 251, 6879~6885 (1976); *Biochem. Biophys. Acta*, 461, 1~14 (1976); *Handbook Biochem. Mol. Biol.*, 第3版, *Physical and Chemical Data*, 1 巻, G.D. Fasman 編, CRC Press, Cleveland (1976), pp. 93~106; *Eur. J. Biochem.*, 72, 1~7 (1977); *IUPAC Inf. Bull.*, 61, 1~17 (1977); 熱測定 (日本) 4, 172~176 (1977), 5, 77~81 (1978); *Biofizika* (ソビエト) 23, 739~749 (1978).
- 6) R.D. Freeman, C.B. Alcock, L. Brewer, S.S. Chang, W.N. Hubbard, C.E. Vanderzee. 米国カロリメトリー会議「標準状態」委員会報告 ("COSSUN" 報告) 1979年7月. *Bull. Chem. Thermodyn.*, 22, 475~492 (1979).
  - 7) K.S. Pitzer and L. Brewer, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8(3), 917~919 (1979); *High Temp. Sci.*, 11, 49~54 (1979).

## あ と が き

この「物理・化学量および単位」に関する記号と術語の手引の付録IVは, *Pure & Appl. Chem.*, 54 (No. 6), 1239~1250 (1982) に掲載されたものを IUPAC 本部から翻訳権を得て菅 宏教授 (大阪大学理学部) が翻訳されたもので, 日本化学会標準化専門委員会監修のもとに発表するものである。