

初心者のためのカロリーメトリー

IX. 蒸発熱・昇華熱カロリーメトリー

草野 一仁*

1. はじめに

蒸発熱とは、おおまかに言えば、ある液体が蒸発して蒸気になるときに必要となる熱量であって、簡単な表には当該液体の常圧沸点における値が与えてあるのが普通である。しかし、もう少し詳しい表になると、標準温度(298.15 K)における値や、時にはいくつかの温度における値を示してあるものもあるが、常圧沸点以下においては、蒸発熱の温度変化は余り大きくないから、通常目的では、大体この程度の表にある値を使えば間に合うことが多い。

ところが、これらの表に出ている数値の中で、熱量計によって直接測定された蒸発熱の値は意外に少なく、その多くは蒸気圧の温度変化からClapeyronの式、あるいはその修正式を使って、計算から求めたものである。これは、蒸発熱または昇華熱の測定が案外面倒であり、特に低蒸気圧化合物の蒸発熱を熱量計で直接測定することは、実験技術上困難なことも多いからである。

純物質の蒸発熱は、学問上はもちろん、工学においても重要な基礎数値であるが、工学においては、純物質よりむしろ混合物を取扱うことが多い。しかもまた、広い温度範囲の蒸発熱も必要となるから、事が一層複雑になる。つまり混合液体の蒸発熱を論じる場合には、その液体が共沸混合物でない限り、一般には液相と平衡している気相とは、それぞれ組成が異なり、その上液体が蒸発するに従って、両相の組成が次第に変化するから、混合物の蒸発熱は、それを温度、圧力、組成の関数として表わさなければならない。

以下、本講座では主として純物質の蒸発熱の測定法や、得られた蒸発熱を他の熱力学的測定値と組み合わせて、どんな情報が得られるか、ということについて述べるが、あとで混合物の蒸発熱についても簡単に触れることとする。

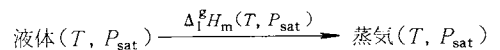
2. 標準蒸発(昇華)エンタルピー

ここで純物質の蒸発熱を、もう少し丁寧に定義してみよう。昇華熱について言及する場合には、以下の液相を固相と読み替えればよい。すなわち、純物質の蒸発熱を「ある純物質の液相が、ある温度において、常にその蒸気と平衡を保ちながら気相へ変るときに、外界から吸収する熱エネルギー」とするのである。この過程においては、液相は当然その平衡蒸気圧の下にあり、また蒸発過程が進行するにつれて系全体の体積が増加するから、「系が外界から吸収する熱エネルギー」の中には、系が体積膨張によって外界へ行う機械的仕事の分も含まれることになる。

蒸発熱を熱量計によって直接測定する場合、大抵はこの定義通りに実験を行うのであるが、表にもこのままの値が与えてることが多い。しかし、もう少し精密な議論をしようとするならば、このままでは不十分である。何故ならば、あとで述べるように、われわれは蒸気が理想気体の状態にあるようにしたいからである。さらにまた、液相もある標準の状態にあるようにしておこう。そこで液相、気相について、標準状態を決めるのであるが、熱力学的標準状態とは、物質が次のような状態にあるときとするのである。

- 1) 液相については、標準圧力(100 kPa)の下で、温度 T における純液体*¹。
- 2) 気相については、標準圧力、温度 T の下において、蒸気が理想気体として振舞うような仮想的な状態とするのである。

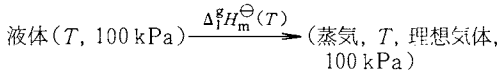
液相、気相の標準状態をこのように決めると、蒸発熱の定義に従って測定して得た蒸発熱 $\Delta^{\circ}H_m(T, P_{\text{sat}})$ と標準状態における蒸発熱 $\Delta^{\circ}H_m^{\ominus}(T)$ (これを標準蒸発エンタルピーと呼ぶ)とは、それぞれ次の過程に対応することになる。



* 宮崎大学工学部工業化学科：宮崎市霧島 1-1-1
〒880

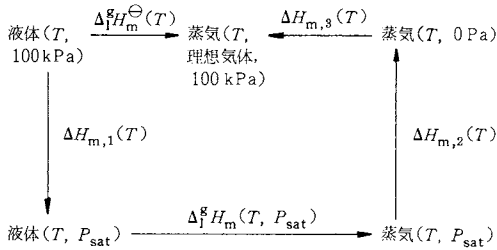
Kazuhito Kusano: Faculty of Engineering,
Miyazaki University, 1-1-1, Kirishima, Miyazaki-
shi, 880, Japan

*¹ 固相の場合には、「その固相が標準圧力、温度 T の下においてとり得る最も安定な状態」とする。



気相の標準状態である「蒸気が理想気体として振舞うような仮想的状態」という意味を、もう少し詳しく説明すれば、温度 T 、圧力 0 Pa における蒸気(この状態の下では、蒸気は理想気体になっている)のエンタルピーと同温度で 100 kPa の下における蒸気のエンタルピーとが等しい状態と言うことができる。

そこで実測した蒸発エンタルピーを標準蒸発エンタルピーに換算するには、次のサイクルを使う。



そうすれば熱力学第1法則から、

$$\Delta_f^g H_m^\ominus(T) = \Delta H_{m,1}(T) + \Delta_f^g H_m(T, P_{\text{sat}}) + \Delta H_{m,2}(T) + \Delta H_{m,3}(T) \quad (2.1)$$

となるが、この式の最後の項は、理想気体の定義に従って 0 であるから、結局右辺は初めの3項だけとなる。したがって、 $\Delta H_{m,1}$ と $\Delta H_{m,2}$ の値を知れば、蒸発熱の実測値 $\Delta_f^g H_m$ を用いて $\Delta_f^g H_m^\ominus(T)$ を計算することができる。

ところで、 $\Delta H_{m,1}(T)$ は、温度 T 、圧力 100 kPa の下にある液体を、同じ温度で圧力をその飽和蒸気圧まで下げるときのエンタルピー変化であり、また $\Delta H_{m,2}(T)$ は、蒸気を飽和圧から 0 Pa まで圧力を下げるときのエンタルピー変化である。エンタルピーの圧力変化は、

$$dH = \{V - T(\partial V / \partial T)_V\} dP$$

で表わされるから、 $\Delta H_{m,1}(T)$ および $\Delta H_{m,2}(T)$ はそれぞれ、

$$\Delta H_{m,1}(T) = \int_{100 \text{ kPa}}^{P_{\text{sat}}} \left\{ V^l - T \left(\frac{\partial V^l}{\partial T} \right)_V \right\} dP \quad (2.2)$$

および、

$$\Delta H_{m,2}(T) = \int_{P_{\text{sat}}}^0 \left\{ V^g - T \left(\frac{\partial V^g}{\partial T} \right)_V \right\} dP \quad (2.3)$$

で与えられる。

いま T として熱力学的基準温度 298.15 K をとり、ある化合物の分子容を 0.1 dm^3 であると仮定すれば、(2.2)式の被積分項はほとんど圧力に依存しないから、 $P_{\text{sat}} = 0$ のときに $\Delta H_{m,1}(298 \text{ K})$ が最大となり、その値はおおよそ 10 J となる。普通の液体で飽和蒸気圧の大きいものの

蒸発熱は $10 \sim 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、飽和蒸気圧の小さいものでは $50 \sim 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度であり、また蒸発熱の実測値の実験誤差は、 $50 \sim 500 \text{ J}$ 程度であるから、 $\Delta H_{m,1}(T)$ は一般に無視してよいことが多い。

一方 $\Delta H_{m,2}(T)$ は、その被積分項が大きく、しかも P_{sat} が大きければ大きい程、その値は大きくなる。そこで大ざっぱに(3)式の被積分項の大きさを見積ってみると、普通の有機液体の蒸気では、その値は1モル当り $1 \sim 10 \text{ dm}^3$ 程になる。被積分項を 1 dm^3 とし、圧力に無関係で、かつ P_{sat} が $\sim 10 \text{ kPa}$ であるとすれば、 $\Delta H_{m,2}$ は 298 K において、おおよそ 10 J 程度となるが、 10 dm^3 、 50 kPa であれば $\sim 500 \text{ J}$ となって無視することができなくなる。

$\Delta H_{m,2}(T)$ の値をもう少し精密に求めるには、蒸気の状態方程式を圧力を含むビリヤルの式、

$$V_m^g = RT/P + B(P) + C(P)P + \dots \quad (2.4)$$

で表わして、第3項以下を省略すれば、 $\Delta H_{m,2}$ は、

$$\begin{aligned} \Delta H_{m,2} &= \int_{P_{\text{sat}}}^0 \left\{ B(P) - T \left\{ \frac{\partial B(P)}{\partial T} \right\}_P \right\} dP \\ &\cong P \left\{ B(P) - T \left\{ \frac{\partial B(P)}{\partial T} \right\}_P \right\} \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。ここで $B(P)$ 、 $C(P)$ 、 \dots は圧力で表わした第2、第3ビリヤル係数である。

この第2ビリヤル係数 $B(P)$ は、状態方程式を体積の関数として表わしたビリヤルの式、

$$\begin{aligned} V_m^g &= RT/P + B(V) (RT/PV) \\ &\quad + C(V) (RT/PV^2) + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

の第2ビリヤル係数 $B(V)$ と等しいが、第3ビリヤル係数以下はそれぞれ異なった値をとる。

次は $B(P)$ あるいは $B(V)$ の計算であるが、最も簡単には van der Waals 定数 a 、 b と $B(P)$ との関係、

$$B(P) = b - a/RT \quad (2.7)$$

を使うことである。ここで a 、 b は物質定数である。これらの値がわかっているならば、そうでなければ当該化合物の臨界定数を用いて計算する。臨界定数の実測値や推定法については文献^{1~3)}を参照されたい。

しかし、周知のように van der Waals の式の精度は余り良くない。そこでもし当該物質の $P-V-T$ の関係がわかっているならば、圧縮因子: $z = PV_m^g/RT$ を用いて(2.6)式を変形する。そうすればこの式は、

$$(z-1) V_m^g = B(V) + C(V)/V_m \quad (2.8)$$

となるから、 $(z-1) V_m$ を V_m^{-1} に対して点綴すれば直線となり、切片から $B(V)$ を、また勾配から $C(V)$ を得ることができる。

第2ビリヤル係数の実測値がないとき、もっと精度良くこれを推算しようとするれば、その方法は次第に複雑に

なる。Blackは van der Waals の式を基礎として第2ビリアル係数を、

$$B(V) = b - a\xi^{\circ}/RT \quad (2.9)$$

で表わしたが⁴⁾、ここで ξ° は引力係数という温度だけの関数として次の経験式を与えた。

$$\xi^{\circ} = 0.396 + 1.181/T_r - 0.864/T_r^2 + D'/T_r^3 + 64 E'/27 T_r^m \quad (2.10)$$

ここで T_r は換算温度、 D' 、 E' 、 m は物質定数である。またVetereは $B(V)$ を更に複雑な式で表わしたが、詳細は文献⁵⁾や成書⁶⁾を参照されたい。

3. 蒸発熱は何故必要か

工業的な蒸留操作などで蒸発熱が必要になることはすぐわかるが、学問上蒸発熱は何故必要になるのだろうか。二三の例をあげよう。

化合物の重要な性質の一つとして、標準生成エンタルピーがある。周知のとおり、標準生成エンタルピーは、標準状態にあるその化合物が、同じく標準状態にある成分元素から生じるときのエンタルピー変化であって、反応エンタルピーを用いて求められることが多い。

しかし、問題の化合物が、標準状態で液体または固体であれば、その標準生成エンタルピーの中には、当然分子間相互作用のエネルギーも含んでいることになる。ところが一歩進んで、分子自身の性質、例えば分子の安定化エネルギーや歪エネルギー、あるいは分子を構成している原子間のエネルギーについて論じようとするならば、液体あるいは固体の標準生成エンタルピー、あるいは標準生成内部エネルギーの中に含まれる分子間相互作用のエネルギーを差し引いて考えなければならない。この分子間相互作用のエネルギーに、 PV 仕事分のエネルギーを加えたものが正に蒸発エンタルピーであり、しかも標準生成エンタルピーに標準蒸発エンタルピーを加えたものは、その分子の理想気体状態における標準生成エンタルピーを与えることになる。

第2の例としては、混合溶液中における成分分子間の相互作用がある。なるほど混合熱それ自身は、成分分子間の相互作用を表すものには違いない。しかし、混合の過程をもう少し詳しく見るならば次のようになるであろう。簡単の為に、ほぼ大きさの等しいA、B二つの成分を、ほぼ等モルずつ混合したとしよう。混合前においては、各成分中の特定の分子に注目すれば、その分子は同じ種類の分子でとり囲まれていた筈である。そこで、同種分子間の接触のエネルギーを、一つの接触当りそれぞれ ϵ_{A-A} 、 ϵ_{B-B} としておこう。

AとBとをほぼ等モル混合したとすれば、Aのある分子のまわりには、Aの分子の他にBの分子が、またBの

ある分子のまわりにはBの分子の他にAの分子が席を占めて、新しくAとBとの接触が起る。つまり混合の過程においては、Aの分子同志、Bの分子同志の接触がそれぞれ一つずつ切れて、新しくA分子とB分子との接触が二つ生じることとなる。このA、B分子の接触エネルギーを ϵ_{A-B} とすれば、

$$\frac{1}{2} \epsilon_{A-B} - (\epsilon_{A-A} + \epsilon_{B-B}) \quad (3.1)$$

の値が混合エネルギーの関数となることになる⁷⁾。ただしAとBとの分子の大きさが違えば事柄は複雑になって、接触エネルギーの差には分子の表面積分率を考慮に入れなければならない⁸⁾。

成分AとBとの等モル混合物の場合は、今述べたように、生じた混合物と混合前の成分のエネルギー差が現われる。しかし、Bを溶質とする希薄溶液の領域で考えてみると、溶液中のB分子のまわりは、すべてAの分子でとり囲まれているから、話はもう少し簡単になる。それでも尚溶媒A中に溶かす溶質Bは、液体状態であって分子間の接触を断たなければならない。そこでもしBの分子を全く裸の状態、つまり分子間に相互作用の無い理想気体の状態にしておいて、そこから溶媒Aの中にBの分子を押し込めば、B分子とAとの相互作用だけが現れてくことになる。

つまり、成分Bの無限希釈溶解熱 $\Delta_f^{\infty} H_{m,B}^{\ominus}$ は、次の三つの項の和として与えられる。まず成分Bの1モルを蒸発させて、100 kPaの下における理想気体とする。これは標準蒸発エンタルピー $\Delta_f^{\ominus} H_{m,B}^{\ominus}$ である。次の多量の溶媒A中に、1モルのB分子が入るだけの孔をあける。このときは、溶媒中に溶質分子を入れる為の孔を作るに要する、いわゆる空孔生成のエンタルピー変化分 $\Delta_{cav} H_{m,A}$ がいる。そして最後に、溶質であるBの分子が、溶媒分子でとり囲まれるとき、両成分間の相互作用に基づくエンタルピー変化分 $\Delta_B^{A+B} H_{m,B}$ が必要となる。すなわち、

$$\Delta_f^{\infty} H_{m,B} = \Delta_f^{\ominus} H_{m,B} + \Delta_{cav} H_{m,A} + \Delta_B^{A+B} H_{m,B} \quad (3.2)$$

この式の右辺の三つの項のうち、初めの二項は吸熱で最後の項は発熱となることは、容易に推定できる。第2項は格子エネルギーを使って、ある程度の推定はできるが、正確にはわからないので、普通は第2項と第3項とを合算して、これを溶媒とエンタルピーと呼んでいる。つまり、溶媒とエンタルピーは、溶質の無限希釈エンタルピーから蒸発エンタルピーを差し引いたものとして表わすのである。

蒸発熱の必要な第3の例として、液相における反応熱から、気相における反応熱を計算する場合がある。反応系中における各成分が液体である場合には、その生成エンタルピーは液体のものとして与えられているから、気

体状態における各成分の生成エンタルピーは、液体の生成エンタルピーに蒸発熱を加えて計算することになる。

4. 蒸発熱はどのようにして測るか

液体の蒸発熱は、古くは断熱熱量計を用いて測定されていた⁹⁾。この熱量計は最も高精度を持つものであるが、測定に多量の試料を要するという欠点がある。測定に耐えるだけの純度を持つ試料を多量に得ることは、費用の点でも時間的にも大変なことであるから、精度を落さずにできるだけ少量の試料で蒸発熱を測定することが望ましい。この要望に答えて作られたのがWadsöのキャリアーガス流通型蒸発熱熱量計であって¹⁰⁾、これは数次にわたって改良されたが、その最終的なものをFig. 1に示す。熱量計内部の詳細については文献¹¹⁾や綜説¹²⁾を参照されたい。

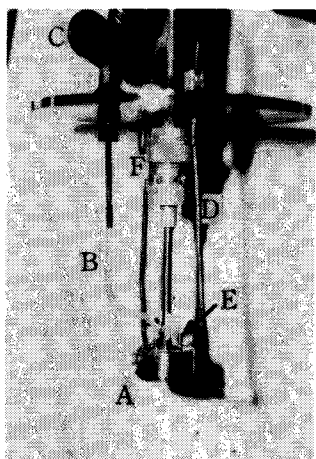


Fig. 1 Carrier-gas flow type vaporization calorimeter. A: Calorimeter proper, B: Carrier-gas inlet tube with a throttle made of glass capillary tube.

この熱量計による蒸発熱の具体的な測定方法は次のとおりである。熱量計中の試料を蒸発させる為には、恒温槽中を通して一定温度になったキャリアーガス(普通は窒素)を熱量計中に流すが、キャリアーガスは熱量計の入口のすぐ近くで絞り弁によって絞られる。したがってJoule-Thomson効果や、熱量計中をガスが通るときの摩擦等による熱効果があるから、予めこれを測定しておいて補正を加えなければならない。

この補正の大きさは、熱量計内の減圧の程度から、弁の絞りの程度に応じて(つまり絞り弁の役目をするガラス毛細管ごとに)熱量計内のキャリアーガスの圧力の関数として測定しておくことになる。この補正の大きさは、毛細管の種類や圧力でプラスにもなればマイナ

スになることもある。

被測定試料は、熱量計のプラスチックキャップをはずして、注射器で熱量計の最底部に注入するが、その量は蒸気圧の大きい試料で200 mg、蒸気圧の小さい試料で約50 mg程度である。試料を注入し終われば、キャリアーガス導入孔から静かにキャリアーガスを流して空気を置換しながら、熱量計に歳差運動を与えて、試料を熱量計内部に行きわたらせる。そして熱量計全体を秤量したのち潜水容器中に設置して熱平衡させるのであるが、熱量計を潜水容器に取り付けるとき、キャリアーガス導入部及び排出部のキャップをはずして、それぞれの管に接続する。また蒸発を行ったあとでは、逆の操作を行うので、その取扱い並びに平衡時における試料蒸発ロスを測定しておき、これは補正として加えなければならない。

この補正量は、蒸気圧の大きいもので0.3 mg以下、小さいものでは0.01 mg以下である。同一試料についてこの取扱い補正量を得たならば、次は実際に蒸発実験を行う。蒸発は一定温度のもとで行うのであるが、それには蒸発による吸熱を、電気エネルギーによる発熱で補償する方法をとる。熱量計の温度変化は、熱量計の中央部に埋め込んだサーミスターの抵抗変化として検流計で監視する。

熱量計を潜水容器に入れて恒温槽内に設置すれば、約15分で平衡となるから、蒸発を始める。まず熱量計のヒーターに電流を通じれば、熱量計の温度は上昇し始めるから、直ちにキャリアーガスの排出弁を開いて熱量計内部を減圧にし、キャリアーガスを流せば、蒸発が始まって熱量計の温度は下がり始める。それ以後は常にサーミスターの検流計を監視して、熱量計の温度が一定になるようにキャリアーガスの流量を調節する。またその間ヒーターに流した電流を測定しておく。

普通の試料の場合、蒸発時間として900秒をとる。蒸発を終るときは、まずヒーターの電流を切り、熱量計の温度が僅かに下がった所でキャリアーガスの流れを止める。このときは熱量計のキャリアーガス排出孔からガスを流し込んで熱量計内を常圧に戻すが、この為若干の発熱効果が現われる*²。150秒程度で熱量計の温度は蒸発前の温度に近づくが、もし、余り温度が低ければ更に数秒間電流を通じ、また温度が高ければ僅かに試料を蒸発させて、できる限り最初の温度に近づける*³⁾。

*² 実験開始時に熱平衡になった熱量計に、キャリアーガスを流す為内部を減圧にすれば、吸熱効果が見られる。

*³ サーミスター及びブリッジの各辺の抵抗が2 kΩ、サーミスター電流が150 μAのとき不平衡電圧を5 μV以下とする。

しかしそれでも尚、蒸発前後の熱量計の温度が僅かに違うので、補正を加えるが、その為には更に電流を2秒だけ流して、それによって生じる検流計の振れ幅と、蒸発前後の検流計の指示の差から、電流を流す時間に換算して通電時間に加える。

蒸発が終れば熱量計を取り出して秤量し、熱量計の質量差から試料の蒸発量を求めるが、当然これには空気浮力の補正を加える。この他に必要な補正として原報には、熱量計内部空間に存在する蒸気のみだけ蒸発した液の質量から差引くことが記載されているが^{10,11)}、試料の蒸発量を上記の様に蒸発前後の試料を含む熱量計の質量差から求める限り、熱量計内部の空間部分は、常に飽和蒸気で満たされているので、この補正を行う必要はない。

この熱量計を用いて蒸発熱を測定した実例を Table 1 にあげる。表中の記号は次のとおりである。 m' は蒸発前後における熱量計の質量差から求めた試料の蒸発量、 m'' は蒸発した試料に対する空気浮力の補正、 m''' は熱量計の取り付け、取りはずし、及び熱平衡に達する間の試料の損失量、 m は($m' + m'' + m'''$)で、蒸発した試料の真の質量、 i は熱量計のヒーター (50.655 Ω) に流した電流、 t' は電流を流した正味の時間、 t'' はブランクテストによる補正で、これは熱量計に通じるキャリアガスの減圧度と、試料を蒸発させた時間との関数である。また t''' は蒸発前後で熱量計を熱平衡させた場合の微小な温度差を電流を流した時間に換算した補正值、 t は

Table 1 Typical examples of enthalpy of vaporization measurement using carrier-gas flow type calorimeter.

Compound	Cyclohexane	Decane	Barrelene
m'/mg	151.61	54.45	87.71
m''/mg	+0.21	+0.08	+0.09
m'''/mg	-0.45	0.00	-0.28
m/mg	151.37	54.48	87.52
i/mA	36.035	18.016	28.025
t'/s	902.7	1200.1	902.1
t''/s	+0.5	+0.1	+1.5
t'''/s	+0.1	-0.1	-0.4
t/s	903.3	1200.1	903.2
q/J	59.416	19.676	35.933
$\Delta_f^\circ H_m/\text{kJ mol}^{-1}$	33.00	51.38	42.76

m' : Mass of evaporated sample. m'' : Buoyancy correction. m''' : Mass of sample lost during thermal equilibration and manipulation. m : True mass evaporated. i : Electric current streamed through the heater whose resistance is 50.655 Ω. t' : Time interval of Joule heating of the calorimeter. t'' : Blank test correction, which depends on the pressure reduced. t''' : Correction due to the small temperature difference before and after the evaporation procedure. t : total time. q : Electrical energy supplied. $\Delta_f^\circ H_m$: Molar enthalpy of vaporization.

($t' + t'' + t'''$)である。

以上のようにして、試料を蒸発させる間は、熱量計、したがって試料の温度は一定に保たれているので、蒸発させた試料の量 m と、その間に加えた電気エネルギー $q = i^2 R t$ が等しいとして、その試料の蒸発熱を計算することができる。

熱量計へ通じるキャリアガスは予め十分乾燥してあるが、ガスホルダーから熱量計へ、また熱量計から減圧弁への導管には、可撓性のプラスチックチューブを使っている。したがって、もし試料の吸湿性が著しく大きい場合には、試料の蒸発中にこのプラスチックチューブを通して、空気中の水分が浸入して、思わぬ程大きな誤差を生じることがある。これは水の蒸発熱が非常に大きいから、僅かな水分の浸入が、大きな熱効果を及ぼすからである。

このような場合は、熱量計中に試料を仕込んで内部をキャリアガスで置換して、潜水容器に熱量計を取り付ける直前と、蒸発過程終了の直後とに、熱量計内からそれぞれ試料の一部を抜き出して水分含有量を測定し、次のようにして補正を加える¹³⁾。

いま熱量計に最初に注入した試料の質量を m_i とし、その水分含有量をモル分率で表わして x としよう。同様に蒸発直後に熱量計中に残っている試料の量を m_f 、その水分含有量を y とすれば、目的の化合物が蒸発した質量は $m_i(1-x) - m_f(1-y)$ となり、また試料が吸収した水分量は $(m_f y - m_i x)$ となる。そこで、試料および水の1g当りの蒸発熱をそれぞれ $q(\text{sample})$, $q_v(\text{water})$ とし、また水の試料に対する溶解熱を $q(\text{solution})$ とすれば、実験中に熱量計に加えた電気エネルギー q は、

$$q = \{m_i(1-x) - m_f(1-y)\} \cdot q(\text{sample}) - (m_f y - m_i x) q_v(\text{water}) - (m_f y - m_i x) q(\text{solution})$$

$$\Delta_f^\circ H_m = \frac{q + (m_f y - m_i x) \{q_v(\text{water}) - q(\text{solution})\}}{m_i(1-x) - m_f(1-y)} \cdot M$$

$$= \frac{q + m_w \{q_v(\text{water}) - q(\text{solution})\}}{m} \cdot M \quad (4.1)$$

で表わされる。但し $(m_f y - m_i x) = m_w$, $m_i(1-x) - m_f(1-y) = m$ とおいた。また、 M は試料の相対分子質量である。

この式の中には、実験において測定されない $q(\text{solution})$ を含んでいるから、蒸発エンタルピーを計算する為には、同一試料で数回測定して、(4.1)式を連立方程式として解くか、あるいは最少自乗法を用いて $\Delta_f^\circ H_m$ を決定する。あるいは、もっと簡単には $\{q + m_w \cdot q_v(\text{water})\}$

Table 2 Example of water vapor uptake corrections for the enthalpy of vaporization of 2-ethoxy ethanol at 298.15 K.

Amount of substance evaporated	Amount of water vapor uptake	Electrical energy supplied	Apparent enthalpy of vaporization without water vapor uptake corrections	Corrections due to water vapor uptake by		Enthalpy of vaporization
				condensation	dissolution	
				$(m_w/m)M \cdot q$ (water)	$(m_w/m)M \cdot q$ (soln.)	
$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{m_w}{\text{mg}}$	q J	$\Delta_f^{\circ}H'_m$ kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	$\Delta_f^{\circ}H_m$ kJ mol ⁻¹
51.441	0.095	27.281	47.79	0.406	-0.017	48.18
68.994	0.103	36.761	48.02	0.251	-0.034	48.24
68.773	0.038	36.753	48.17	0.121	-0.017	48.27
68.933	0.003	36.895	48.24	0.008	-0.001	48.25
69.094	0.064	36.849	48.07	0.217	-0.031	48.26

・ M/m (m_w/m) M について点綴して, $m_w=0$ の所まで外挿すればよい。

Table 2 には, 吸湿性の大きい 2-エトキシエタノールの蒸発熱を, この熱量計を用いて測定した例をあげてあるが, 表中第 4 欄は, 水分吸収を考慮に入れない, いわゆる普通の方法で計算した見掛けの蒸発熱の値である。第 5 欄は水分凝縮による補正值であるが, 場合によってはこの補正值が 1% に及ぶことがわかるであろう。第 6 欄は凝縮した水分が試料に溶解したときの補正值を計算して求めたものである。

このキャリアーガス流通型の熱量計では, 以上に述べた水分凝縮の補正が必要になることや, また熱量計自身の質量及び表面積が大きいこともあって, 空気中水分の影響に対して油断できない。一方, Table 1 からわかるように, この熱量計では 50~200 mg の試料を必要とする。さらにまた, この熱量計では, 常圧沸点が 450 K を越える化合物は, 測定温度 (298 K) における蒸気圧が低すぎて, 測定が甚だ困難になる。

これらの点を改善する為に, 試料セルの質量や表面積を小さくし, 熱量計自体としては伝導型熱量計を使う試みがある^{14~16)}。Malaspina¹⁴⁾, 崎山¹⁵⁾らは, 熱量計として Calvet 型のものを用いて, 主として昇華熱を測定し, 一方斎藤ら¹⁶⁾は LKB-2107 型熱量計を用いて蒸発熱を測定した。

Fig. 2 は LKB 型熱量計用のセルで, いずれもグリースレスガラスコックを用いて作ってある。このセルを用いた蒸発熱測定法についての詳細は文献¹⁷⁾を参照されたい。

このようにして求めた蒸発熱の値は, 飽和蒸気圧下における液体が, その温度における飽和蒸気となるときのエンタルピー変化であるから, 標準蒸発エンタルピーを求めるには, 更に補正を加えなければならないことはもちろんである。

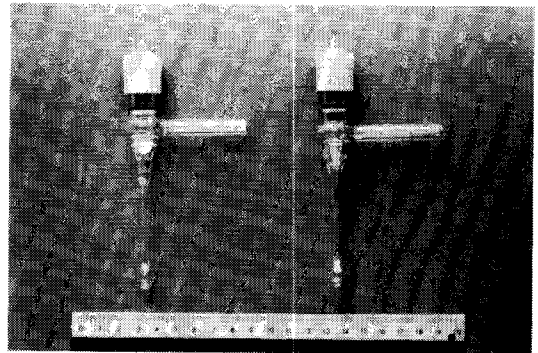


Fig. 2 Evaporation cells to use for the LKB-2107 conduction type calorimeter. Both cells are made of greaseless glass stopcocks with PTFE O-ring seals.

5. 蒸発熱の温度依存性

熱力学的標準温度 298.15 K では蒸気圧が低すぎて測定が困難な物質では, それより高い温度で測定を行って標準温度における値を求めたり, あるいは逆に, 標準温度における値から, 別の温度における値を求めたい場合がしばしばあることは, われわれが常に経験するところである。

そこで, 任意の温度 T および標準温度 T_0 における標準蒸発エンタルピーをそれぞれ $\Delta_f^{\circ}H_m^{\ominus}(T)$ および $\Delta_f^{\circ}H_m^{\ominus}(T_0)$ とし, さらに気相および液相の標準定圧モル熱容量を $C_{P,m}^{\ominus}(g, T)$, $C_{P,m}^{\ominus}(l, T)$ とすれば, 熱力学第 1 法則から次の式が成立する。

$$\Delta_f^{\circ}H_m^{\ominus}(T) = \Delta_f^{\circ}H_m^{\ominus}(T_0) + \int_{T_0}^T \{C_{P,m}^{\ominus}(g, T) - C_{P,m}^{\ominus}(l, T)\} dT \quad (5.1)$$

この式は厳密な式であるが, 普通の化合物について温度差 ($T - T_0$) が 100 K 程度であるならば, 被積分項はほぼ

一定と見做してよい。

しかし、この被積分項にある気相及び液相の熱容量の値が、常にわかっているとは限らない。もし蒸発熱の値がいくつかの温度で測定されているならば、それを次のような実験式で表わすこともある。

$$\Delta_f^g H_m^\ominus(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (5.2)$$

Watson は¹⁸⁾ 常圧沸点における蒸発熱 $\Delta_f^g H_m^\ominus(T_{bp})$ がわかっているとき、 T における蒸発熱は次の実験式で表わされるとした。

$$\Delta_f^g H_m^\ominus(T) = \Delta_f^g H_m^\ominus(T_{bp}) \left[\frac{1-T/T_c}{1-T_{bp}/T_c} \right]^{0.38} \quad (5.3)$$

ここで T_c はその化合物の臨界温度である。

Svoboda らは(5.3)式を、

$$\Delta_f^g H_m(T) = \kappa (1-T/T_c)^\alpha \quad (5.4)$$

の形に変形して、アルキルブロマイド¹⁹⁾、脂肪族および脂環式炭化水素²⁰⁾、アミン²¹⁾、エーテル²²⁾、エステル²³⁾、ハロアルカン²⁴⁾ について κ および α の値を与えた。

その後彼らは(5.4)式を、

$$X(T) = \kappa' [(1-T/T_c) \exp(-T/T_c)]^\beta \quad (5.5)$$

の形に改め、ハロアルカンや²⁵⁾炭化水素²⁶⁾ について κ' 、 β を定めたが、 $X(T)$ としては単に蒸発熱だけではなく蒸発内部エネルギー変化、凝集エネルギー、蒸発エントロピーもとることができる²⁷⁾。彼らはまた(5.5)式に更に定数を加えた

$$X(T) = \kappa [(1-T/T_c)^\alpha \exp(-T/T_c)]^\beta \quad (5.6)$$

を用いて、蒸発熱の値の編集を行っている²⁸⁾。

6. 蒸発熱の推算

蒸発熱の推算には古くから Trouton の法則および Hildebrand によるその修正式がある。また(5.3)から(5.6)式は定数さへわかれば蒸発熱を推算することができることを表わしている。常圧沸点 T_{bp} を知って 298 K における蒸発熱を求める式としては Wadsö の式^{10,11)} があって、これは非会合、あるいは僅かに会合している液体に対して、

$$\Delta_f^g H_m / \text{kJ mol}^{-1} = 20.9 + 0.17 (T_{bp}/\text{K} - 273) \quad (6.1)$$

アルコールに対して、

$$\Delta_f^g H_m / \text{kJ mol}^{-1} = 25.1 + 0.23 (T_{bp}/\text{K} - 273) \quad (6.2)$$

で蒸発熱を計算することができる。但しこれらの式は分枝のない同族体に関するものである。

直鎖同族体に対しては、次の式がもう少し精度良く蒸発熱を与える。

$$\Delta_f^g H_m \{ \text{H} - (\text{CH}_2)_m - \text{X} \} / \text{kJ mol}^{-1} = a + bm + c (V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^{-2} \quad (6.3)$$

Table 3 Constants for equation (6.3).

X	a	b	$10^{-4} \times c$
-COCH ₃	19.54	5.120	3.802
-COOCH ₃	19.57	5.150	5.247
-CN	23.50	4.736	1.338

Sunner らは、2-アルカノン²⁹⁾、脂肪酸メチル²⁹⁾、ニトリル³⁰⁾ の 298 K における蒸発熱の実測値をもとにして、定数 a 、 b 、 c の値を Table 3 のように与えた。

炭化水素鎖の枝別れが蒸発熱に及ぼす影響を与える方法も一二提案されているが^{31,32)}、精度はいずれも余り良くない。

7. 混合物の蒸発熱

反応を起さない二成分混合物の気液平衡を考えてみよう。いまこの混合系が共沸混合物を作らないとして、その気相と液相との間の平衡関係の一部を、温度、圧力、組成の関数として表わしたのが Fig. 3 である。図の中で、IJF は圧力 p_1 における気相線、HF は液相線である。また IKL は、温度 T_1 における気相線、HL は液相線を表わす。当然のことであるが、LF は純粋な第 2 成分の蒸気圧と温度の関係を表わす曲線である。

さて、 x_1 という組成を持つ液が、温度 T_1 、圧力 p_1 でその蒸気と平衡している点は、Fig. 3 の H で表わされるが、液と平衡にある蒸気は I であって、その組成は y_1 である。純成分の場合の蒸発熱は、平衡蒸気圧の下にある液が飽和蒸気となるとときに吸収する熱量と簡単に定義することができたが、混合溶液の場合は、Fig. 3 からわかるように、蒸発熱それ自身から定義してかかれないと、事柄があいまいになる。そこで混合物について、蒸発熱と蒸発エンタルピーとを定義しておこう。

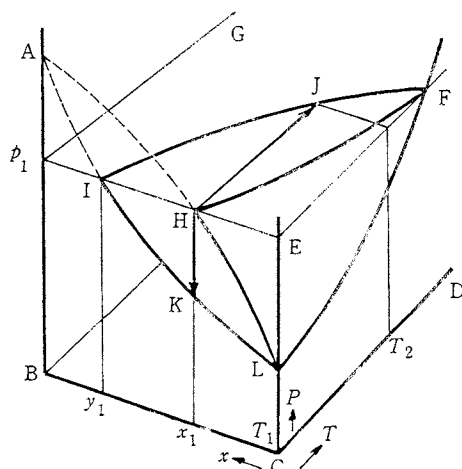


Fig. 3 $p-T-x$ Relation for a binary mixture.

今まで純物質系を取扱ってきた限りにおいては、蒸発熱と蒸発エンタルピーとは同義のものであるとして取扱ってきた。しかし、すぐあとでわかるように、混合系を取扱う場合には、この両者は必ずしも一致しないことがあるので注意を要する。

まず一定圧力の下における蒸発を考える。定圧(積分)蒸発熱とは、組成 x_1 にある液相が一定圧力の下で可逆的に蒸発して、同じ組成を持つ蒸気になるときに吸収する熱量であるとする。Fig. 3 からわかるように、 T_1 , p_1 において組成 x_1 を持つ液相と平衡している気相は、その温度圧力の下においては y_1 の組成を持っているから、 x_1 の組成の液体を圧力一定の下で蒸発させて、同じ組成を持つ蒸発とする為には、温度を T_2 まで上昇させる必要がある。つまり、この過程は Fig. 3 において H から J へ向う過程となるのである。しかもこの過程を可逆的に行うのであるから、その間に系が吸収する熱量は、J における混合蒸気のエンタルピーと、H における混合液体のエンタルピーの差に等しくなる。

この様子は Fig. 4 を見れば更に明らかになる。Fig. 4 は水とエタノールとからなる系の 101 kPa の下におけるエンタルピーと組成との関係を、0°C のエンタルピーを基準として画いたものである。図中の数字はセルジウス度で表わした温度であるが、例えば 0°C における曲線は、水とエタノールとの 0°C における混合エンタルピーを与えることになる。そして、下方の曲線群は液相の、また上部の、ほぼ直線に近い曲線群は気相の、各温度にお

ける組成とエンタルピーとの関係を表わしている。したがって下方の abc を結ぶ曲線は液相線、上方の abc を結ぶ線は気相線となる。

ゆえに、例えば、80°C において $x(C_2H_5OH) = 0.27$ である液相は飽和蒸気の下で b 点にあって、これは同温同圧の下で $x = 0.70$ の蒸気と平衡していることになる。

ところが、定圧蒸発熱を上のように定義したから、液相の b 点における混合物は、そのままの組成が蒸気相に変わるのであるから、蒸気相の温度は 96°C くらいになって、そのエンタルピー差が蒸発熱となるのである。

次に等温(積分)蒸発熱を考えてみよう。今度は Fig. 3 の気液平衡状態図において、ABCE の温度断面を見ることになる。そこで等温積分蒸発熱を「組成 x_1 にある液相が、組成を変えないで等温可逆的に蒸気となるときに吸収する熱量」と定義しよう。これはつまり Fig. 3 において H から K へ可逆的に変ることを意味する。

この変化は等温可逆的であるから、その間に吸収する熱量は $T_1 \Delta^f S$ に等しい。ここで $\Delta^f S$ は蒸気相と液相とのエントロピーの差である。ところがこの $T_1 \Delta^f S$ はエンタルピー変化およびギブズ関数の変化とは次の関係、

$$T_1 \Delta^f S = \Delta^f H - \Delta^f G \quad (7.1)$$

で結ばれている。これから明らかなように、等圧蒸発熱は等圧蒸発エンタルピーとは等しくならぬことに注意しなければならない。

次に微分蒸発熱は一般に次のように考えられている、すなわち、ある組成の蒸気 1 モルが温度圧力一定のもとで同じ組成の液体から可逆的に生じるときに吸収する熱量とするのである。これは例えば Fig. 4 の 90°C における飽和蒸気が(点 a)、同温同圧における仮想的な液体(点 A)から生じるときのエンタルピー変化であるから、これは実験的には実行不可能な量となる。

混合物の蒸発熱を直接に熱量計で測定した例は余り多くはないが、定圧積分蒸発熱を測定した例として Newsham および Mendez-Lecanda³³⁾ は、水と数種のアルコールとよりなる二成分および三成分系の蒸発熱を測定した。定圧積分蒸発熱は、Fig. 3 からわかるように、気相における J 点のエンタルピー $H(T_2, p_1, x_1, g)$ と、液相線上の H 点におけるエンタルピー $H(T_1, p_1, x_1, l)$ との差であるから、純成分の蒸発エンタルピーおよびその液体、気体の熱容量 $C_{p,i}^g, C_{p,i}^l$ 、ならびに成分蒸気及び液体の混合エンタルピー、 $\Delta H_i^g(\text{mix}, g)$, $\Delta H_i^l(\text{mix}, l)$ がわかれば、これを次式によって計算することができる。

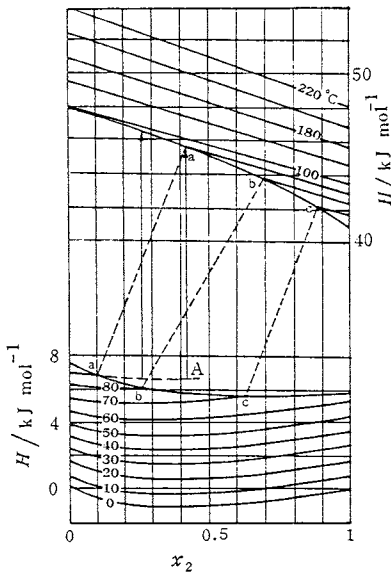


Fig. 4 Enthalpy-composition diagram for ethanol-water system. Reference state of the enthalpy is taken as $H = 0$ at 0°C.

$$\begin{aligned} \Delta_f^g H(p_1, x_1, x_2) &= H(T_2, p_1, x_1, g) \\ -H(T_1, p_1, x_1, l) &= \sum_{i=1}^2 \{x_i \{ \Delta_f^g H_{m,i}^*(T_i^*, p_1) \\ &+ \int_{T_i^*}^{T_1} C_{P,i}^{*g} dT - \int_{T_i^*}^{T_2} C_{P,i}^{*l} dT \} \} \\ &+ \Delta_{\text{mix}} H^g(T_2, p_1, x_1) - \Delta_{\text{mix}} H^l(T_1, p_1, x_1) \end{aligned} \quad (7.2)$$

Newshamらは実測値と(7.2)式からの計算値とをエタノール-水系について比較して、実験値の方が1.5パーセントばかり低かったとしている³⁵⁾。

一方、Majerらは、彼らの蒸発熱熱量計^{34, 35)}の特長を生かして、メタノールとベンゼンとからなる混合物の定圧蒸発熱を測定した³⁶⁾。それには、あらかじめ測定温度に保ち、かつ内部を真空にしておいた熱量計中へ、所定の割合で混合しておいた液の一定量を注入し、その全量を蒸発させる方法をとった。このとき蒸発によって生じる蒸気は、熱量計外部で凝縮させる。もちろん蒸発開始と共に熱量計には電気エネルギーを加えて蒸発に伴う吸熱量を補償して定温に保つ。

定温蒸発熱と定圧蒸発熱とは、Fig.3において、H点からK点とJ点とに達するときの熱量変化に対応するから、蒸気がK→H→Jをたどったときのエンタルピー変化と、温度 T_1 における蒸気の混合ギブズ関数が計算されれば、定温蒸発熱から定圧蒸発エンタルピーを求めることができる。彼らはその結果をTallmadgeらの定圧蒸発エンタルピーの実測値³⁷⁾とを比較して、0.7パーセント以内で一致したとしている³⁶⁾。

8. 昇 華 熱

昇華熱の測定は、本質的には蒸発熱の測定と変るところはないが、固体の蒸気圧は液体のそれより一般にはるかに低いので、特殊な方法が用いられることもある。

まず、蒸発熱熱量計そのものを用いた実験例としてはキャリアーガス流通型のWadsö熱量計を用いて、安息香酸³⁸⁾、ノルボルネン³⁹⁾、ノルボルナン³⁹⁾、アダマンタン³⁹⁾の昇華熱の測定結果がある。これらの測定はいずれも298Kにおいて行われたものであるが、安息香酸やアダマンタンは、その温度における蒸気圧が低いので、昇華させる物質の質量を確保する為に、数ksにわたって昇華を行わせている。

蒸気圧の低い化合物は、何も固体であるとは限らないが、298Kにおける低蒸気圧化合物の蒸発あるいは昇華熱を直接測定しようとするものに、Morawetzの熱量計がある⁴⁰⁾。この熱量計も数回にわたって改良されたが⁴¹⁾、その詳細については既に解説があるので¹²⁾、解説や原報^{40, 41)}を参照されたい。

これらに対して、伝導型熱量計は、その双子型の構造と相俟って、長時間安定性があるので、昇華のような長時間の測定を要する実験には甚だ都合が良い。伝導型熱量計として主に使われるものは、Tian-Calvetの微量熱量計であるが^{14, 15, 42)}、それに使われているセルは実験者によりそれぞれ多少異なっている。しかしいずれにしても、測定すべき試料がセルの構成材料によって汚染されたり、または分解されたりしないような構造のセルを用いることが肝要である。

Tian-Calvet型の熱量計は、幸いにも測定温度を変えても、その温度で長時間安定である。この特長を利用して、崎山ら⁴³⁾は320Kから370Kの温度範囲内で安息香酸の昇華熱を測定した。固体の安息香酸はこのカルボキシル基の所で二量化しているが、気体の安息香酸が果たしてどの程度解離しているかということについては、議論のある所であった。崎山らは安息香酸の昇華熱の320~370Kの間の測定値から、気体安息香酸の解離を考慮して298Kにおける昇華熱の値を算出し、気体状態において安息香酸単量体が2量体となる割合は、恐らく0.2パーセントより小さく、単体量の昇華熱は(88.9±0.3)から(89.3±0.3)kJ mol⁻¹の範囲内にある筈だと結論した⁴³⁾。

安息香酸は、燃焼熱測定の為の標準試料としてだけではなく、昇華熱測定用の標準試料としても推奨されており、その昇華熱は(89.7±0.5)kJ mol⁻¹とされていた⁴⁴⁾。しかし崎山らの結果によれば、実測値は推奨値よりも低く、かつ安息香酸は気相において単量体と二量体間の平衡があることから、少なくとも昇華熱測定の為の標準試料としては適当ではないことを示している。

昇華熱測定のもう一つの方法としてTorsion-effusion法がある。ネジリ秤を用いて低蒸気圧物質の蒸気圧を測定する方法の歴史は古いが、de Kruijffとvan Ginckelは、ネジリ秤の中にサーミスターを組み込み、試量の昇華速度と共にその温度変化、並びに質量減少を同時に測定する方法を開発した⁴⁵⁾。その後彼らは、窒素、酸素、いおうなどを含む多くの分子結晶の昇華熱を測定したが⁴⁶⁾、その結果は文献値との隔りのあるものが多く、どちらが真の値に近いのかは今の所判別し難い。つまりこのことは昇華熱の測定がいかに困難であるかということを物語っているに他ならない。

MaskillとSteeleは、de Kruijffらの装置と同様なものを作り⁴⁶⁾、トリ-tert-ブチルメタノールの結晶相およびプラスチック相の昇華熱を測定した。そしてそれぞれの298Kにおける昇華熱の値は(63.2±1.2)および(56.5±1.0)kJ mol⁻¹であることを見出したが、この差はDSCによる302Kにおける転位熱の測定値(7.2±0.5)

kJ mol^{-1} という値に良く一致した。彼らは更に燃焼熱から求めた結晶相の生成エンタルピーと昇華エンタルピーとを組み合わせて、気相の生成エンタルピーとして $-(410.1 \pm 4.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ を得、一方、これを group-contribution 法で計算した生成エンタルピーと比較して、この化合物が大きな歪エネルギー 158 kJ mol^{-1} を持っていることを示した。

9. おわりに

前節の最後に示した例のように、蒸発熱および昇華熱は、分子内の状態を明らかにする上で不可欠のものである。しかし測定値の精度、確度を上げることは、特に低蒸気圧化合物の場合には容易なことではない。

蒸発熱、昇華熱に限らず、高精度度の熱測定は、どれをとっても苦勞の多いものであるが、苦勞が多ければまたそれだけ楽しみも大きい。流行を追うのもよいが、じっくり基本的な測定を行うことも、また将来の科学技術の発展の為に必要であろう。

文 献

- 1) L. Riedel, *Z. Elektrochem.*, **53**, 222 (1949); *Chem. Ing. Technik*, **24**, 353 (1943).
- 2) D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, **39a**, 517 (1952).
- 3) O. A. Haugen, K. M. Watson, R. A. Garatz "Chemical Process Principles," Vol. 2, Jhon Wiley & Sons, New York, (1959).
- 4) C. Black, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 391 (1958).
- 5) C. Tsonopoulos, *AIChE Journal*, **20**, 263 (1974); **21**, 827 (1975).
- 6) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids," McGraw-Hill New York, (1977).
- 7) E. A. Guggenheim, "Mixtures," Oxford University Press, (1952).
- 8) K. Kusano, *Yukagaku*, **8**, 15 (1959).
- 9) N. S. Osborn *et al.*, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, **4**, 609 (1930); **5**, 411 (1030); **19**, 389 (1937); **23**, 197 (1939); **39**, 453 (1947).
- 10) I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 536 (1966).
- 11) I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2438 (1968).
- 12) 草野一仁, 熱・温度測定と熱分析, 1982 年版.
- 13) K. Kusano, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 219 (1971).
- 14) L. Malaspina, *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 827 (1971); *J. Chem. Phys.*, **59**, 387 (1973); *Ann. Chim. (Roma)* **63**, 627 (1973); *J. Chem. Thermodyn.*, **5**, 619, 845 (1973); *J. Chem. Eng. Data* **18**, 126 (1973); *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 1053 (1974).
- 15) S. Murata, M. Sakiyama, S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 707 (1982).
- 16) Y. Saito, M. Shimizu, K. Kusano, "Extended Abstract of the 2nd Czechoslovak Conference on Calorimetry," p. 56 (1982).
- 17) K. Kusano, *Thermochim. Acta*, in press.
- 18) K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 360 (1931).
- 19) V. Svoboda, V. Majer, F. Veselý, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **42**, 1758 (1977).
- 20) V. Majer, V. Svoboda, S. Hála, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **44**, 637 (1979).
- 21) V. Majer, V. Svoboda, J. Kouber, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **44**, 3521 (1979); L. Pötroš, V. Majer, J. Kouber, V. Svoboda, J. Pick, *ibid.*, **44**, 2533 (1979).
- 22) V. Majer, Z. Wagner, V. Svoboda, V. Kadek, *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 387 (1980).
- 23) V. Svoboda, V. Uchytílová, V. Majer, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **45**, 3233 (1980).
- 24) V. Majer, V. Svoboda, A. Pošta, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **46**, 817 (1981).
- 25) V. Majer, V. Svoboda, P. Pošta, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **45**, 3063 (1980).
- 26) V. Tekáč, V. Majer, V. Svoboda, V. Hynek, *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 659 (1982).
- 27) V. Svoboda, V. Charvátová, V. Majer, V. Hynek, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **47**, 543 (1982).
- 28) V. Majer, V. Svoboda, J. Pick, "Extended Abstract of the 2nd Czechoslovak Conference on Calorimetry," p. 68 (1982).
- 29) S. Sunner, Ch. Svensson, A. S. Zelapuga, *J. Chem. Thermodyn.*, **11**, 491 (1979).
- 30) G. Stridh, S. Sunner, Ch. Svensson, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 1005 (1977).
- 31) J. B. Greebseguekds, F. D. Rossini, *J. Phys. Chem.*, **62**, 271 (1958).
- 32) E. G. Lovering, K-J. Laidler, *Can. J. Chem.*, **38**, 2367 (1960).
- 33) D. M. T. Newsham, E. J. Mendez-Lecanda, *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 291 (1982).
- 34) V. Svoboda, V. Hynek, F. Veslý, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **37**, 3165 (1972).
- 35) V. Majer, V. Svoboda, V. Hynek, J. Pick, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **43**, 1313 (1978).
- 36) V. Majer, V. Svoboda, F. Veselý, R. Holub, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **39**, 20 (1974).
- 37) L. N. Tallmadge, D. W. Schroeder, W. C. Edmister, L. N. Canjar, *Chem. Eng. Progress, Symposium Ser.* **50**, 137 (1954).
- 38) R. J. Irving, *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 793

- (1972).
- 39) R. Jochems, H. Dekkel, C. Mosselmann, G. Somsen, *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 395 (1982).
- 40) E. Morawets, S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1959 (1968).
- 41) E. Morawetz, *Chem. Scripta*, **1**, 103 (1971).
- 42) R. Sabbah, R. Chastel, M. Laffitte, *Thermochem. Acta*, **5**, 117 (1972); *Can. J. Chem.*, **52**, 2201 (1974).
- 43) S. Murata, M. Sakiyama, S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 723 (1982).
- 44) J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.*, **40**, 399 (1974).
- 45) C. G. de Kruif, C. H. D. van Ginkel, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 725 (1977).
- 46) H. G. M. de Wit, J. C. van Miltenburg, C. G. de Kruif, *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 651 (1983).
- 47) H. Maskill, W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 481 (1973).

〔編集委員会より〕

講座「初心者のためのカロリメトリー」も回を重ねて、今号で第9回となりました。カロリメトリーの種類によって、正確な値を求めることに重要な意義があるものもあれば、更に進んで得られた結果から豊富な知見が得られるものもあり、種々様々ですが、それぞれの分野のカロリメトリーの基礎から最前線まで、わかり易く解説していただくよう執筆者にお願いしております。今後更に7回分が予定されています。御意見、御注文をお寄せ下さい。

固有機化合物1400種の熱容量、エントロピー値(いずれも特定温度、例えば298.15Kの値と測定温度範囲を示し、コメントを付す)、文献名及びデータの品位のランク付け(A, B, C)を掲載する。固相相転移や融解、蒸発の ΔH , ΔS も記載。Journal of Physical and Chemical Reference DataのVol. 13(1984)のSupplement 1でもある。1984年の直接購入価格(送料、手数料を含む)は44ドルであったが、1985年1月より20%の値上げが予告されている。洋書店を通じて入手可。

〈新刊紹介〉

E. S. Domalski, W. H. Evans, and E. D. Hearing: "Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase", American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards, 1984, 286頁。

1925年から1982年にわたる期間に発表された液体、

(阪大理：崎山 稔)