

第二には、反応検索をはじめとするアプリケーションプログラムの開発がある。横川氏の解説にもあるように、熱力学データを使いこなすのは、初心者にとってはかなりバリエーションが高い。これを克服するためには、応用範囲の広いアプリケーションシステムを用意しておくのが一つの方法であろうが、このためには周到な準備と調査が必要であろう。

## 6. おわりに

電気化学便覧の編集から数えてみると、2年半余り経

過したことになる。この間、無理な注文に文句を云わずにデータの収集・評価を精力的に進めてきた横川氏・パソコンの応用について議論していただいた藤枝先生、さらに、始終励ましていただいた科学技術社の松本さんにこの場を借りて御礼を申し上げます。また、バグのある第0版のモニターとして御協力いただき、種々の助言をいただいた方々にも謝意を表したい。あとは、このデータベースが、熱力学データを手に入れられず困っておられる方々の役に立つことを祈るばかりである。

Netsu Sokutei 12(3) 144-148 (1985)

# 無機化合物熱力学データベースの作成を終えて

横川晴美\*

## On Work for Establishing a Thermodynamic Data Base for Inorganic Compounds

### 1. 何故熱力学データベースか

材料科学などの応用分野で熱力学の重要性が広く認識されている一方で、洋の東西を問わず「熱力学嫌い」が多いのもまた事実であろう。「熱力学嫌い」はどこか「計算機嫌い」と似ている。「熱力学」も「計算機」も馴れてしまえば使う楽しみもでてくるが、どうしても最初のバリエーションが高すぎて毛嫌いされがちなものの双壁となっている。ではどうすれば良いか。「熱力学」と「計算機」を結びつけてしまうことが考えられる。単純に熱力学計算を計算機上で行なうのであれば、バリエーションが倍加するだけで使いたくても「使えない人」にはますます熱力学が遠いものになってしまう。では、どのように結びつければ良いのであろうか。その答えが熱力学データベースを考える場合のひとつの重要な指針を与えてくれるはずである。

まず最初に何故「熱力学嫌い—使いたくても使えない人」が多いのかを考えてみよう。研究・開発の現場にいる研究者で熱力学を応用したいと思う人は、熱力学の専門家とはかぎらない。しかし熱力学を応用するためには

次のような手順を踏まなければならない。

- (1) 現実の課題を熱力学上の設問に置きかえて、
- (2) 必要な熱力学データをそろえ、
- (3) 最後に計算して結果を出し現実の課題と照合する。

第2項について言えば、古くから各分野で特徴的なデータ集が刊行されているが、一般的に良く知られているとは言い難く、必要なデータを入手するのにかなりの手間を要する。ミシガン大学のWestrum教授が嘆くように熱力学的情報が満載されているBulletin of Chemical Thermodynamicsですら配布数は限られており、一般の研究者はその存在すら知らないのが現状である。

第1, 3項については、熱力学の「抽象性」がわざわざいしていると思われる。熱力学の原理は明確であり特に平衡論は本来平明なもののはずであるが、その応用はすこぶるやっかいである。例えば、計算結果が圧力・温度及び平衡組成と与えられるため最も理解しやすいはずの化学平衡計算が計算技術上は最も煩雑となる事情がある。そのため計算を簡単にして同等の情報を得るため、活量・化学ポテンシャル・平衡分配係数などの考え方を多用することになる。つまり、熱力学の応用は馴れば馴れるほど簡単な計算で済むが、初めて応用を試みるものにとってはそれだけバリエーションが高いと言えそうである。

このような熱力学データの検索及び計算技術上の問題

\* 化学技術研究所エネルギー化学部：筑波郡谷田部町東1-1 〒305

Harumi Yokokawa: National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center, Ibaraki - 305, Japan.

は近年の計算機の記憶容量の増大・計算能力の向上からすればかなりの部分が解決可能であると思われる。これが前述の設問のひとつの答えである。以上、説明してきた考えを背景にして、昨秋、当学会内に熱力学データベース作業グループ(主査 山内繁(東大工))が発足し、最初の作業として既刊のデータ集をもとにしてとにかく使いやすい熱力学データベースを作ることから始めることになった。

作業グループは既に発足し具体的に作業を進めてきた訳であるが、いままで発足に至る経緯を学会員の方々に説明する機会がなかったので、この場をかりて簡単に報告させて頂くことにする。

わが国での熱力学データベースの活動としては、有機化合物を中心とした米田の EROICA<sup>1)</sup>、千原のデータベース<sup>2)</sup>が既に報告されているが、無機化合物を中心としたデータベースはなかった。そのため、「電気化学便覧」の改訂に当って、山内(東大工)及び田川(横浜国大)によって、(1)現在、最善と判断される熱力学データを収集し、(2)ある程度の計算手段があることを前提にした使い易い熱力学表を便覧に載せることが企画され、泉(無機材研)と筆者が熱容量表を担当した<sup>3,4)</sup>。

この作業は使いやすい熱力学表を作ることに意図して行なわれたものであるが、便覧という体裁のため制約も多かった。例えば、(1)紙数が限られているため収録化合物数が限られた、(2)見やすくするために、298 Kの標準生成熱力学諸量と高温熱容量とを別の表にしたが、使い易さのある程度犠牲にせざるを得なかった、などである。この作業と平行して、化学技術研究所で大型計算機を用いた化学平衡計算システムの構築が始まり、計算機上で取扱いやすいように編集しなおすとともに、「電気化学便覧」の作業を終えた後も、独自に作業を進めてきた。日本においては大型計算機利用網の拡大よりもパソコンの普及が目覚ましいことから、パソコン用の熱力学データベースを作ることを目指して、熱力学データベース作業グループ(山内、藤枝、横川)が発足した訳である。今回、最初の目的であった無機化合物関係の主要なデータ集を基にした熱力学表の作成を完了し、約 3000 化学種のデータを格納し終えたので、作業を行なっている間に感じたことを以下で述べたい。

## 2. 何故ひとつの熱力学表をつくるのか？

熱力学データの収集・評価・流通・利用形態は計算機の発展度と切っても切れない関係がある。

まず第一に評価者(データ集作成者)側での計算能力の向上に伴って高質な熱力学関数値が熱力学表という形で作成されるようになった。例えば JANAF 熱化学表<sup>5)</sup>で

は、まず熱容量をグラフ上で評価した後数値積分で他の熱力学諸量を計算して 100 K 毎に表に載せてある。表には内挿性の良いエネルギー関数、 $-(G^\circ(T) - H^\circ(298\text{K})) / T$ 、も記載されているので任意の温度における精密な平衡計算ができる素地が与えられたと言えよう。

計算機の能力向上がもたらした第 2 の効果は、オンライン網の拡大・パソコンの普及による利用者側での計算能力の向上である。そのため、Barin と Knacke のデータ集<sup>6)</sup>のように計算機にのりやすい形にまとめたものも刊行されるようになった。製錬分野のように、もともと熱計算・平衡計算に的をしばったデータ集では Kelley 以来計算をしやすいように熱容量などを温度の関数として与えていたが、Barin と Knacke は更に徹底させて計算機上で容易に扱える熱力学関数の表記法(規約に関係する)をそのままデータ集の表記法にまでもちこんだ<sup>8)</sup>。

もともとの分野の違いに加え、計算手段の発展に直面してどのような情報を利用者に選択的に与えるかについてデータ集作成者間での見解の相違が大きくなってきたと言えよう。表 1 に最近の無機化合物関係のデータ集を比較して示した。現在のところ、これ一冊で用が足せるというデータ集は残念ながらない。したがって、利用者は複数のデータ集を参照せざるをえない。前述のようにデータ集を探すのも一苦勞であるが、やっと見つけたデータ集が、表 1 のように取扱いがまちまちである。まず化合物の配列順序が統一されていないし、次に規約・表記法が異なる。

表 1 を見れば、とにかく評価された熱力学データをひとつにまとめるだけでも利用者にとっては格段に便利になることがわかれる。

このように数種類のデータ集からひとつの熱力学表を作成する場合、(1)整合性をどう確保するか、(2)関数表現をどうするかが重要な課題となる。

## 3. どのように整合性を確保したか？

熱力学諸関数はギブスエネルギー、エンタルピーなどのポテンシャル関数を中心に構成されているので、ある意味では「地図」に良く似ていると言えよう。化合物の熱力学データはさしずめ三角点に対応する。このようなポテンシャル関数を取扱うためには、(1)基準となる値を定義するとともに、(2)任意の 2 点間での相対的な差が重要となるのでネットワークとしての整合性を考慮する必要がでてくる。

基準状態の選び方は表 1 に示してあるように幾つかの方式が採られているが、計算機上で取扱う上ではさほど難しい問題は生じない。

熱力学関数の場合、整合性の問題が一番やっかいであ

Table 1. Comparison in presentation of thermodynamic properties between available thermodynamic tables for inorganic compounds

Name	Unit of Energy	Standard Pressure P/kPa	Convention for Reference State		Heat capacity equation <sup>*2)</sup>		Arrangement of Compounds <sup>*3)</sup>
			Phosphorus	temperature <sup>*1)</sup>	s,	l g	
NBS T. N. 270 <sup>8)</sup>	cal	101.325	White				Std. A
NBS Table (1982) <sup>7)</sup>	J	100.000	White				Std. A
JANAF Tables <sup>6)</sup>	cal	101.325	Red	A	C	C	Hill
IVTAN Tables <sup>10)</sup>	J	101.325	White	C	A	A	Std. B
Barin & Knache <sup>6)</sup>	cal	101.325	White	B	A	C	Alph. + Std.
Hultgren et al. <sup>11)</sup>	cal	101.325	not defined	A	C	C	Alph.
US B. Mines <sup>12)</sup>	cal	101.325	White	A	B	B	Alph.
US Geol. Survey <sup>9)</sup>	J	100.000	Red	A	A	A	Special
IAEA Series 1 <sup>13)</sup>	cal	101.325		C	A	A	
IAEA Series 2 <sup>14)</sup>	cal, J	101.325		A	A	C	

\*1) This is related to the convention for presentation of thermochemical properties at various temperatures.

A, the reference state of elements is defined at all temperatures;  $\Delta G(\text{ref. st., } T) = 0$ ;

B, the reference state of elements is defined only at 298.15 K;  $\Delta G(\text{ref. st., } 298.15 \text{ K}) = 0$ ;

C, Only the enthalpy change for formation is given for thermochemical properties.

\*2) Only heat capacity equation is considered here.

A, values calculated from a given equation are equal to the values in tables;

B, values calculated from a given equation are not equal to the values in tables;

C, no heat capacity equation is given.

\*3) Standard orders of arrangement are based mainly on the periodic table, whereas alphabetical orders (including Hill method) are based on the symbols of (main) elements.

る。地岡との比較を続けると、三角点の「位置」に対応するものが熱力学では「状態」であり温度・圧力の外部変数の他に組成(103元素+数同位体)と相によって指定される。熱力学関数の複雑さの一因となっている。更に悪い(?)ことに、第三法則によって絶対値として定義されるエントロピーが、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

の相関式によってギブスエネルギー、エンタルピーと結ばれている。三者三様に種々の測定法から決定されるが、それらの間の整合性を確保することは、考えるだけでもうざりしてしまうほど面倒なことである。幸いなことにも米国標準局(NBS)化学熱力学センターでは1920年代のInternational Critical Table以来、無機化合物全般の熱力学データの評価活動を継続して行っている。最新のNBS化学熱力学表<sup>7)</sup>には、結晶相4668、液相264、無定形相36、気相1895、その他水溶液関係8638件のデータが記載されているので、今回の作業においてもNBS値を基本にした。この表には、標準生成エンタルピー変化、 $\Delta_f H_{298}^\circ$ 、標準生成ギブスエネルギー変化、 $\Delta_f G_{298}^\circ$ 、及び標準エントロピー、 $S_{298}^\circ$ が載っているので(1)式のG-H-S相関がどの程度満足しているかを確認することができる。また標準生成エントロピー変化を求めるためには、化学式と元素標準エントロピー値を用いるので、記載されている化学式の検証も同時に行なうことができる。NBS化学熱力学表で三関数が与えられている結晶相1270、液相120、気相601化学種につい

てその整合性を調べた結果、次のことがわかった。

- (1) 化学式の誤植1件(カッコの誤使用であるが判別可能)
- (2) 数値の誤植1件(NBS T. N. 270<sup>8)</sup>では正確に記載されていたがNBS化学熱力学表<sup>7)</sup>で生じたもの)
- (3) 誤記1件(NBS T. N. 270と数値的には同じであるが明らかにG-H-S相関を満足しないもの)

収録されている化合物の数からすれば、誤植・誤記が極めて少ないのに驚かざるを得ない。NBS化学熱力学表では不正確度として最後のケタの8-80単位の大きさを挙げているが、今回調べたG-H-S相関では、整合性はおおむね最後のケタの範囲で成立していたが、ずれが10単位(最後から2ケタ目)以上になる化合物も中にはあった。このずれの大きさから、熱測定結果と平衡測定結果がどの程度整合しているかを判別できると言えよう。

今回調べて気の付いたNBS化学熱力学表の良いところは、G-H-S相関を考慮しつつも三関数を別々に評価していることである。他の多くのデータ集では、 $\Delta_f H_{298}^\circ$ と $S_{298}^\circ$ より $\Delta_f G_{298}^\circ$ を計算して与えているため、どちらかに間違いがあったとしても見落してしまうケースが多い。実際に、このような間違いがいくつかのデータ集に認められるが、その化合物の表だけ見ていたのでは気が付かないのが普通であろう。NBS化学熱力学表では、内部的に検証できるので非常に便利であると言えよう。

## 4. どのように熱容量を表わしたか？

今回の熱力学表では、熱容量を次式

$$C_p = a + bT + c/T^2 + dT^2 + e/T^3 \quad (2)$$

で表現して係数  $a \sim e$  を載せることにした。最初の3項までが Kelley の式と呼ばれるもので、単純で使いやすいこともあって多くのデータ集で採用されている。ただし、デバイ温度の高い軽元素化合物、融解温度付近で熱容量が増大する化合物などではフィットが悪くなるため、上式のように5項で近似することにした。

さて表1を見ると、熱容量を(2)式で表わすためには次のような作業が必要となることがわかる。

(1) 気相の熱的性質は分子定数(構造とエネルギー単位)より統計力学的に計算されるので、(2)式で表わすためには最小自乗法で係数を決めなければならない。

(2) 既に係数が与えられているもので(2)式に合わないもの、相転移の取扱いが異なるものは再計算が必要となる。

(3) JANAF<sup>5)</sup>, Hultgrenらのデータ集<sup>11)</sup>のように図上評価・数値積分で表を作ってあるものは、評価値を新たに(2)式にフィットさせる必要がある。

気相の熱容量を(2)式でフィットさせた場合、合うものは合い、合わないものはとにかく合わない。フィットの悪いものはどのような式をたてても合わないものなのであまり悩まずに作業ができる。

第2の作業は、面倒ではあるが方針を定めればそれなりにことは進んでいく。

一番苦労し悩んだのは最後の JANAF 熱化学表<sup>5)</sup>の凝縮相の取扱いであった。正直なところ、JANAF 熱化学表がこれほど個性的であるとは気が付かなかった。

前述したように JANAF ではグラフ上で熱容量を評価して、その値を用いて数値積分でエントロピー、エンタルピーを導出している。数値積分なので、どのような熱容量の温度依存性でも取扱うことができる。JANAF 熱化学表は、評価段階でこの特徴を活用している。このため熱容量を温度の関数として表わそうとするとき困ってしまうことになる。どのように困ったかを示そう。

JANAF の熱容量を転移・融解温度を参考にして温度範囲を定めて(2)式にフィットさせると良く合わないものが多い。その原因として、

- (1) 熱容量の誤入力がいくつかある
- (2) 実測値に基づく評価値と推算値とが混在している
- (3) 上記(2)式は熱容量が曲線的に温度変化することを前提しているが、JANAF では特定の温度範囲を直線近似しそれ以後また滑らかに温度変化させている場合があり、フィットを悪くさせている。

などが挙げられる。フィットが悪い場合上のどの原因によるのかをみわけなければいけない。表をながめていてもわからないのでグラフ上にプロットしてみる。図1に典型的な例を示す。Be<sub>2</sub>C の場合、明らかな数値の誤入力があつた。500, 600 K の値を 0.5, 1.0 cal/Kmol だけずらせばスムーズな温度変化となるので、多分グラフ上で評価した値を読み取る時に生じたミスであろう。

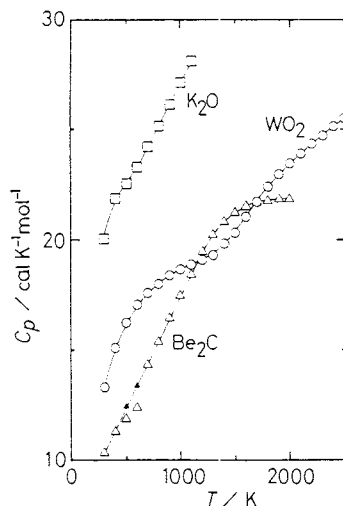


Fig. 1 Some examples of heat capacity vs. temperature curve given in JANAF Thermochemical Table<sup>5)</sup>.  
1 cal = 4.184 J

これを補正した後の温度依存性をみると、1200 K まで直線でありその後一定値 22 cal/kmol に急速に近付いている。温度依存性としてはそれほど特異なものではないが、(2)式では表わすのが難しいものである。したがって JANAF がなぜこのような温度依存性を与えたのかを知りたくなる。幸い JANAF には簡単ではあるが要領を得た説明がついている。それを読むと、1200 K までの測定値及び他の炭化物との比較より求めた推算値のふたつの情報を生かすために導出されたことがわかる。ではどのように関数表現をすれば一番良いか。WO<sub>2</sub> の場合もとても簡単にフィットできないので説明を読む。1800 K までは測定値を評価しそれ以上は推算値であることがわかる。K<sub>2</sub>O の場合はすべて推算値である。このような説明を読めば読むほど悩みが深まる。

私自身、高温熱容量の測定で 0.5% の正確度を出すために苦労した経験があるため、測定結果に基づいた評価値はできるだけ再現したい。しかし(2)式を使う限り、適用温度範囲を限るなどしなければならない。そうすると今度は利用者のことが目に浮んでくる(現在私自身も

利用者の一人である)。利用者の心理からすれば、いくら適用温度範囲が明記されていても適用温度以上で使いたい場合必ず与えられた式を用いて計算したくなる。例えば米国地質調査所では鉍石関係のユニークなデータ集を発行している<sup>9)</sup>。熱容量が式で与えられており適用温度は 1800 K で限られている。私が使いたいのは 2000 K 付近なのでさっそく外挿してみる。ところが式の中に  $1/\sqrt{T}$  項が入っているので適用温度範囲を超えるととんでもない値を与えてしまう。がっかりして、面倒でも自分でフィットしなおすことになってしまう。そもそもこの熱力学データベース作成の作業を開始したのは、一時面倒な作業をしても、後で使うときに楽をしたためであった。そのため、フィットの悪い化合物に出会うたびに、あれこれ考えなければならなくなる。今考えておかなければ使う時また誰かが悩むであろうから。ただしそんなに考え続けている訳にもゆかず、最後は決断しなければならない。ここでまた「地凶」のことを思いだしてみよう。地凶は、集積された知識のコンパクトではあるが統一のとれたひとつの表現になっている。他にも集約のし方はありえるが、必要最小限の情報のはっている。今回の作業でも、熱力学的情報(熱容量の大きさ・温度依存性、相転移の有無・種類など)を簡潔に表現することに腐心したつもりである。そのため、相転移近傍の熱容量の温度依存性などの情報まで取り込むことはできなかった。

## 5. おわりに

データ集にミスはつきものであり、一度混入したミスはなかなか見つけにくい。計算機を用いるとミスを発見しやすくなることに今回の作業をしていて気が付いた。集めたデータの部分集合をとると、個々のデータをみていたのではわからないミスが発見できることになる。検索と比較によって、多くのミスを実際に発見することができた。熱容量の関数表現においてもできるだけ温度依存性が計算しないでも頭に画けるように配慮したが、そ

のこともあってミスが発見されやすくなったと言えよう。

この作業を行なっている間、実に多くの方々から温かい御支援と激励を頂いた。深く感謝するとともに一層多くの方々に使って頂ければ幸いに思う。

## 文 献

- 1) 米田幸夫, 有機/有機金属化合物物性データベース(EROICA), 1980~.
- 2) 千原秀昭, 熱測定 **6**, 158 (1979).
- 3) 電気化学協会編, 電気化学便覧 pp.26-61 (1985).
- 4) 横川晴美, 泉 富士夫, 未発表データ.
- 5) D. F. Stull, H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables 2nd ed." NSRDS-NBS 37, 1971.
- 6) I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical properties of inorganic substances", Springer-Verlag, 1973, 1977.
- 7) D. D. Wagman *et al.*, "The NBS tables of chemical thermodynamic properties", J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 11 Supplement No. 2 (1982).
- 8) D. D. Wagman *et al.*, "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", NBS Technical Note 270-3 (1968)~270-8 (1981).
- 9) R. A. Robie *et al.*, *Geological Survey Bulletin* 1452 (1978).
- 10) V. P. Glushkov, *et al.*, "Thermodynamic Data for Individual Substances", National Academy of Science, USSR 1978-1982.
- 11) R. Hultgren *et al.*, "Selected Values for the Thermodynamic Properties of the Elements", ASM, 1973.
- 12) L. B. Pankratz, "Thermodynamic Properties of Elements and Oxides", Bulletin of US Bureau of Mines 672 (1982).
- 13) K. L. Komarek, ed. "Titanium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys", Atomic Energy Review Special Issue No. 9 (1983) 他.
- 14) "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds", IAEA, 1976~.