

初心者のためのカロリメトリー

X. 反応カロリメトリー (1) 標準生成エンタルピーの決定

崎山 稔*

1. はじめに

今回と次回の2回にわたって反応カロリメトリーを取扱う。実験熱力学の立場から云えば、反応カロリメトリーの目的の一つは標準生成エンタルピーの決定であるが、今回はこの目標に到達するために、反応カロリメトリーをどのように計画し、実行し、結果を整理すればよいか、という問題を中心に考えてみたい。

2. 標準生成エンタルピー

2.1 熱力学的標準状態

物質の熱力学状態は、温度、圧力、凝集状態、組成などによって決まる。熱力学的標準状態 (thermodynamic standard state) はこれらの独立変数のうち、凝集状態と圧力を指定して設定する。指定された圧力、標準状態圧力 (standard state pressure, SSP) p° はこれまで慣習的に1気圧 (=101325 Pa) が使用されて来たが、1981年のIUPAC勧告⁶⁾で 10^5 Pa (=1 bar) が正式に採用された。現在は過渡期で、SSPとして両者が並存しており、標準状態熱力学量を報告する際にはいずれのSSPを採用したかを示さなければならない。新SSPへの移行によって、気体状態の標準エントロピーとそれに関連した量はやや大きく変るが、エンタルピーの変動は通常、実験誤差の範囲内に止まる。各凝集状態の標準状態は次のように定義される(今回の関係に限る)。

- (1) 気体: SSPの下で理想的なふるまいをする(仮想的な)純物質の状態。
- (2) 純液体: SSPの下にある純粋な液体物質。
- (3) 純固体: SSPの下にある純粋な固体物質。
- (4) 溶液中の溶質(Bで示す): SSPの下にあり、重量モル濃度 $m_B = m^\circ$ (標準状態重量モル濃度, 通常 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ をとる) で、活量係数 r_B が無限希釈状態のそれ r_B^∞ と同じ値(1)である仮想的溶液中の溶質。

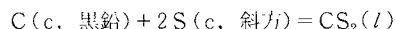
標準状態の定義の中に温度の指定がないことに注意す

べきであろう。一つの凝集状態について、あらゆる温度で標準状態が考え得るということである。298.15 Kはその中の、データ集約の便宜上設定された一つの温度にすぎない。

標準状態を設定することの意義は、第一に、エンタルピーやギブスエネルギーは絶対値を決められない熱力学量であり、測定されるのは常にその変化量であり、従って、何らかのベースラインを設定することは有意義であり、標準状態はベースラインとなり得るものである。第二に、熱力学データを集積し作表する際に、代表的な状態のデータを記載すれば足りるという効率性である。任意の状態の熱力学量は標準状態のそれとの(比較的小さい)差を補正すれば求められる。

2.2 標準生成エンタルピー

標準生成エンタルピーは、標準状態にある物質を、同じ温度の基準状態(reference standard state)にある構成元素の単体から等温的に生成する反応のエンタルピー変化を云い、 $\Delta_f H^\circ$ と書く⁶⁾。基準状態とは、任意の温度で、SSPの下で最も安定な状態である。単体の標準状態には気体、液体、結晶性固体、非晶固体などのそれが考えられるが、これらのうち、その温度で最も安定なものが選ばれる。例えば、298.15 Kの二硫化炭素 CS_2 (l) の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, l)$ は反応:



の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ である。炭素には同じ固体でもダイヤモンドがあるが、これはSSPの下では黒鉛よりも熱力学的に不安定な(準安定)状態である。また、イオウの結晶にもいくつかの変態が存在するが、298.15 KでSSPの下では斜方イオウが最も安定である。

当然のこと乍ら、元素の基準状態は温度変化に伴う相変化によって、そのエンタルピーは不連続的に変化する。従って、標準生成エンタルピーは、その物質の凝集状態は不変であっても、構成元素の単体の相変化に伴って不連続的に変化する。

標準生成エンタルピーの重要な性質は、反応: $0 = \sum_B \nu_B$ の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ が、各化学種の標

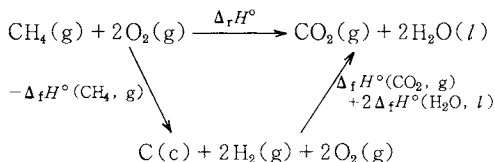
* 大阪大学理学部化学熱学実験施設: 豊中市待兼山町
1-1 〒560

準生成エンタルピー $-\Delta_f H^\circ(B)$ によって、

$$\Delta_r H^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H^\circ(B) \quad (1)$$

と書き表わせることである。

例えば、反応： $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(1)の両辺は、化学反応における物質不滅の原理によって、同じ種類と量の元素 $\text{C}(\text{c}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$ から生成する。この反応の $\Delta_r H^\circ$ は熱化学サイクル：



を考えると、エンタルピーは状態関数だから、

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$$

となることは明らかであり、これは式(1)に他ならない。

標準生成エンタルピーの意義は、第一に多種多様な反応の反応エンタルピーの膨大なデータを集積、作表しなくても、それよりはずっと少数の関与化学種の標準生成エンタルピーのデータさえ作表しておけば、式(1)によって容易に算出できることである。第二に、同じ式(1)によって、カロリメトリーその他の方法で測定が不可能乃至は困難な反応、あるいは仮想的反応の反応エンタルピーも算出できることである。

水溶液中に溶解している電解質の標準状態は、通常の溶質と同じであるが、強電解質の場合には標準状態でカチオンとアニオンに完全電離し、しかもイオン間に相互作用は存在しないので、例えば NaCl については、 $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$ と両イオンの寄与の和で表わすことができる。しかし、個々のイオンの値は、カチオンとアニオンが常にペアで生成する関係上、絶対値を決めることができない。NBS Table⁷⁾などが採用する便法は、プロトンについて任意に $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ と定め、これを基に他のイオンの値を定める方法である。

更に、NBS Tableなどには、「 H_2SO_4 in $100\text{H}_2\text{O}$ 」の値が $\Delta_f H^\circ$ の欄に載っているが、この状態は 100mol の H_2O 中に溶解した 1mol の H_2SO_4 の実在の状態、標準状態ではなく、このデータは、 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{c}, \text{斜方}) + 2\text{O}_2(\text{g}) + 100\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ のエンタルピー変化に等しい。但し、左辺の単体は基準、化合物は標準状態にある。要するに、溶質の $\Delta_f H$ には溶質相互間及び溶媒との相互作用の寄与は含まれるが、溶媒そのものの $\Delta_f H^\circ$ は含まれていない。この様な表現は、例えば溶解過程： $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) + 100\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$

(1)の ΔH が $\Delta_{\text{sln}} H = \Delta_f H(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ in } 100\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{l})$ によって、希釈過程： $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 900\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1000\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の ΔH が、 $\Delta_{\text{dil}} H = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ in } 1000\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ in } 100\text{H}_2\text{O})$ によって容易に求められる点で便利である。

2.3 標準生成エンタルピーの決定法としての反応カロリメトリー

ある物質の標準生成エンタルピーを決定するには、その物質が関与する適当な化学反応の標準反応エンタルピーを適当な方法で決めれば良い。そのような反応の必要條件は、その反応に反応物または生成物として関与する化学種の標準生成エンタルピーが、問題の化学種以外は全部既知であることである。このような場合には、式(1)から明らかなように、標準反応エンタルピーを決定すれば、残りの一つの標準生成エンタルピーは算出できる。

測定対象の反応を設定できたとして、そのこととその標準反応エンタルピーがカロリメトリーで決定できることは別の問題である。カロリメトリーが適用できない場合には他の方法で標準反応エンタルピーを決めなければならない(7.参照)。

さて、標準反応エンタルピーをカロリメトリーで決定するのに、一種類の反応カロリメトリーでそれを実行する場合と、二種類以上を組み合わせる場合とがある。前者の代表的なものが燃焼カロリメトリーであり、後者のそれは反応を伴う溶解カロリメトリーである。

一種類の反応カロリメトリーだけの場合には、副反応が小さい(クリーンな反応)か、または誤差を伴わずにその効果が補正可能であることが望ましい。クリーンな反応の代表的なものの一つに燃焼反応がある。多くの場合試料を過剰の酸化物気体中において反応を開始させると、酸化反応は一般に発熱反応であるから、温度が上昇して反応は加速され、比較的短時間に試料の完全燃焼によって完結し易い。酸化物気体としては、有機化合物には酸素、無機化合物にはフッ素などが代表的である。反面、反応が激烈であるため、例えば有機化合物の標準燃焼エンタルピーから、炭酸ガスや水の標準生成エンタルピーの寄与を差し引いて、試料物質の標準生成エンタルピーを求めると、有効数字が2桁程度減少するという不利な点もあるが、これは精密なカロリメトリーで最初の有効数字を十分に確保することで対処する。燃焼反応は一般にクリーン度が高い反応であるが、生成物として固体を生成する場合には要注意である。燃焼反応進行中は高温の固体生成物は、反応が終了するや否や、常温まで急冷されて、非晶質や準安定状態が部分的に出現しやすく、更に、生成物の水によって一部が水和物になることもある。つまり、固体生成物を生ずる場合には、熱力学的に

明確に定義されない最終状態が生じ易い。酸化物の標準生成エンタルピーを決めるのに、金属と酸素の直接反応が必ずしも万能でなく、有機金属化合物の酸素中での燃焼カロリメトリーが余り進展しない理由の一つはここにある。

二種以上の反応カロリメトリーを組み合わせる最初設定した反応の標準エンタルピーを求める場合には、組成が明確な均一相を生成することが各段階の反応の必要条件である。

一般に、反応速度は大きい方が望ましい。遅い反応は終点の検出が困難であり、長時間にわたると、カロリメーター本体と外部との熱交換の補正が大きくなって不利である。燃焼反応などほとんど瞬間的に終了するものもあるが、発生した熱エネルギーがカロリメトリー本体に行きわたるのに時間がかかるので、瞬間的な温度変化を追跡する必要はない。遅い反応を加速するには、気体の圧力を増加したり、物質系を始めから高温に保つ。後者の場合、局部的に加熱する方法と、カロリメーター本体を全体として高温に保つ方法とがある。

反応速度に関連して、反応物または生成物の化学的安定性はその物質を反応カロリメトリーに関連させようかどうかを決める重要な条件である。通常、反応カロリメトリーでは前期、反応期、後期の三期にわたる測定をするが、反応物が前期のうちに、自発的に分解したり、後期に生成物が更に変化しては困るのである。反応室を低温に保って反応させるのが一つの対策であるが、そのような例は僅かである。

反応進行後の決定も重要な問題である。試料が固体、液体の場合にはその質量から(反応が完結するとしての)反応進行度を求める。多くの場合はこれで十分であるが、誤差を導くこともある。その有名な例としてエタノールの燃焼カロリメトリーがある。周知のように、エタノールの完全脱水は非常に困難であり、水は燃焼エネルギーに全く寄与しない(この点は有機系不純物との大きいちがいである)ので、質量から反応進行度を算出すれば含水量がそのまま誤差となって現われる。一つの対策は試料の含水量を予め決定しておき、その分を補正することであり、もう一つは生成する炭酸ガスを捕集、定量してこれから反応進行度を求めることである。メタンの酸素中での燃焼反応のような場合には、気体の精密な定量は困難だから、生成物の水または炭酸ガス、あるいは両者の定量で反応進行度を求める。

3. 燃焼カロリメトリー

3.1 酸素を用いる燃焼カロリメトリー^{1~6)}

大部分の有機化合物にとって最も重要であり、若干の

元素と無機化合物にも適用される方法である。試料が液体、固体的場合には定容燃焼室(combustion bomb)で反応を行わせるので、直接に求まるのは物質系の定温条件下の内部エネルギー変化である。気体試料は大気圧下で(定圧下で)反応させるのでエンタルピー変化が直接に測定される。試料によっては、気体を定容燃焼室内で燃焼させたり、揮発性液体をキャリアーガスで定圧反応室に送りこんで反応させることもあり、上記の区別はやや大まかである。

(a) 定容燃焼カロリメトリー

定容燃焼室の一例として筆者らが用いているものを Fig. 1 に示す。これは燃焼終了後、全体をカロリメーター本体の内部で X-X', Y-Y' 両軸の周りに二軸回転できるように、歯車とボールベアリングを外部にとりつけてある。また、内部の空気を酸素で置換できるように 2 個のバルブを備えている。試料は蒸気圧が十分低ければ白金皿に直接入れる。蒸気圧が高いと燃焼室内の空間が試料蒸気で満たされ、燃焼するのは炎の中に巻きこまれた一部の蒸気に過ぎないので、ポリエステル袋(固、液)、ガラスアンプル(液)、ポリエチレンアンプル(液)などに封入する。ポリエステルは通気性は低い含水量が周囲の相対湿度で変化する点に要注意である。ポリエチレンは通気性が大きく、フィルムでは使えず、厚肉のアンプルとして使う。ガラスアンプルは白金皿の中で少量のパラフィン油に先ず点火し、熱ショックでアンプルを破って内部の試料を燃焼させる。低蒸気圧固体試料も粉末のままでは途中で火が消え、不完全燃焼に終るので、必ず錠剤成形する。酸素圧は通常 3 MPa で、この圧力下では常温で試料が酸化されることは少ない。生成物として水を生じる場合には燃焼室に少量の水を予め入れておく。後述の標準状態への換算の寄与を小さくする為である。直径 0.1 mm の白金線に瞬間的に大電流を流して赤熱さ

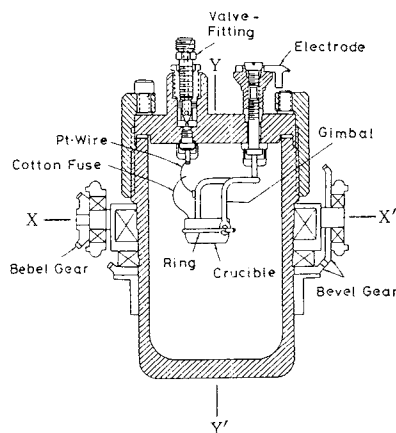
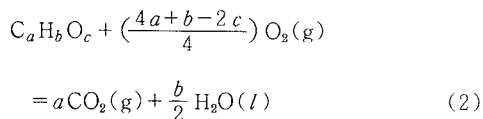


Fig. 1 Cross-sectional view of a combustion bomb.

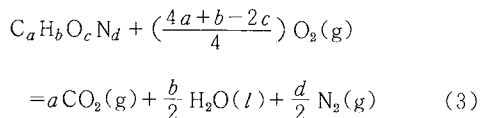
せ、木綿糸を導火線として試料に点火させる。点火のジュール熱は測定して補正する。

〔C, H, O化合物〕 理想燃焼反応は



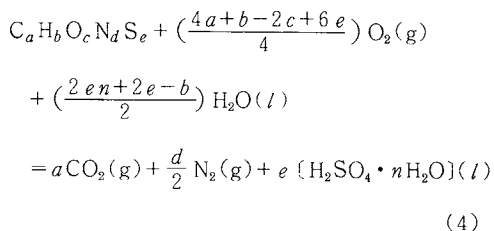
で、反応の完結はスと一酸化炭素の生成の有無、時には炭酸ガスの定量で確認する。副反応としては、酸素中の不純物であるチッ素の酸化による硝酸の生成だけを考えればよく、硝酸を定量して、反応： $(1/2)H_2O(l) + (1/2)N_2(g) + (5/4)O_2(g) = HNO_3(aq)$ に対する補正を行う。

〔N化合物〕 化合物に含有されるチッ素の大部分は $N_2(g)$ となるが、一部は酸化されて硝酸を生成する。当然、C, H, O化合物に比べると多量の硝酸が生成する。理想燃焼反応は



で副反応の補正はC, H, O化合物と同様に行う。

〔S化合物〕 化合物に含有されるイオウは $SO_2(g)$ と $SO_3(g)$ になる(Nも同時に含有すれば SO_3 のみ)。生成物の組成は出きるだけ単純なことが望ましいので、最初に酸素を充填する際、フラッシュを省いて 0.08 MPa のチッ素を残して酸素を充填し、炎の中で生成した二酸化チッ素を触媒にして SO_2 を SO_3 へ変化させ、予じめ入れておいた比較的多量(0.3 dm³ の反応室当り 10 cm³ 程度)の水および反応で生成した水に溶解させて硫酸水溶液とする。生成した水は反応室内の器壁に滴となって凝縮し、その硫酸濃度は最初に入れた水の中のそれとは差があり、また一滴一滴の濃度も異なる可能性があり、硫酸の水への溶解エネルギーが大きい値をとることとあまって、実験結果の正確度を損うことになる。そこで、燃焼反応終了後に反応室を回転させて、水で内壁を洗って均一水溶液を得るようにする。これが Fig. 1 の回転式カロリメーターのもつ意義の一つである。理想反応は

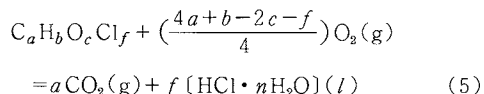


で、硫酸は 100% 生成したものとみなし、同時に生成す

る硝酸は還元してアンモニアに変えて定量し、 $HNO_3(aq)$ 生成の効果を補正する。

〔Cl 化合物〕 含有塩素の 80% 程度が HCl、残りが Cl_2 となる。反応室に予じめ還元剤水溶液を入れておき、燃焼反応終了後、反応室を回転させて Cl_2 を HCl まで還元する。この場合の回転は反応の促進を目的として行われる。還元剤には三酸化二砒素が用いられることが多い。

理想燃焼反応は



で、補正すべき主要な副反応は $As_2O_3(nH_2O) + O_2(g) = As_2O_5(nH_2O)$ である。その他に、高温の Cl_2 による白金などの腐食や白金の材質によっては三酸化二砒素の酸素による接触酸化も起る。

〔C, H, O, Br 化合物〕 Cl とは逆に、90% 以上が Br_2 に、残りが HBr となるが、この場合もより単純な最終状態を得るため還元剤で Br_2 を HBr に完全に還元する。理想燃焼反応は式 (5) の Cl を Br に変えたもので、副反応の補正も類似である。

〔C, H, O, F 化合物〕 含有フッ素は HF と CF_4 になるが、後者は定量が困難な安定な化合物で、HF への変換もままならない。両者の割合は化合物の組成によって大きく変動し、HF が 100% に達することもあれば、 CF_4 が 80% を占めることもある。そこで、助燃剤に水素含有率の多い化合物(パラフィン系炭化水素など)を用いて、HF の生成率を高め、生成した炭酸ガスを定量して、 CF_4 の生成量を求める。理想反応は式 (5) の Cl を F に変えたもので、 CF_4 の生成は反応： $CF_4(g) + (4n+2)H_2O(l) = CO_2(g) + 4 \{HF \cdot nH_2O\}(l)$ についての補正が行われる。

(b) 定圧燃焼カロリメーター

気体試料に適用される方法でフレイム(flame)カロリメーターともいう。反応室は熱交換用蛇管を備えた小型バーナー室と考えればよく、通常、バーナー先端部は石英、その他の部分はホウケイ酸ガラスで作る。定温壁型の本体の水に浸して用いる。二種類の気体(一方を過剰にする)を恒温槽の温度になじませたのち、一定流量でバーナー部に導き、ここでスパークで点火して反応を開始させる。生成物を含む気体は前記の蛇管を通してカロリメーター水と熱交換したのち、外部の分析用吸収管に入る。メタンと酸素の反応のような場合には、生成した水の一部は蛇管で凝縮して、反応室下部に溜るが、これも秤量してその効果を補正する。反応進行度は生成物の量から決める。定容燃焼カロリメーターの項でのべたようにヘテロ元素を含む化合物の燃焼は複雑であるため、

この方法の適用例は含有元素 C, H, O の範囲の化合物が大部分で、他には Cl 化合物の例があるだけである。

3.2 フッ素を用いる燃焼カロリメトリー^{2,3)}

カロリメトリーの対象として酸素を用いる燃焼反応が一世紀の歴史を持つのに対して、フッ素を用いる燃焼反応は本格的に開始されてからまだ 1/4 世紀しか経っていない。わが国でも大石らによる貴重な経験⁸⁾が本誌に発表されている。

まず対象となったのは金属のフッ素化による最高酸化数の金属フッ化物の生成反応である。その後、対象は酸化物、チッ化物、ホウ化物、炭化物、リン化物、硫化物へと広がった。これらの多くは他の熱化学的方法では良い結果を得られないか、得ることが困難な物質である。生成物は、酸化物とチッ化物の場合にそれぞれ、 $O_2(g)$ と $N_2(g)$ を生ずる以外は、非金属フッ化物と金属フッ化物(いずれも最高酸化数)で、生成物がすべて気体の場合には特に良い結果が得られる。

フッ素による燃焼カロリメトリーの特徴は云うまでもなくフッ素の強い反応性と有毒性に関連して生ずる。

まず、安全性を確保するために特別な設備が必要である。次に、装置の構造材料として適当なものを選択しなければならない。最も広く用いられるのはニッケルとモネルである。すべての金属は適当な高温でフッ素化されるが、これらの金属は、フッ化物が不動態として表面を覆い、内部の腐食を防止する。それでも、燃焼室は高温にさらされるので、正式使用前に必ず予備フッ素化をする。これは可燃性のイオウなどを次第に量を増して燃焼させ、最後に試料物質を予備燃焼させて終る。フッ素は水とも反応するので、装置の乾燥も大切である。

定容条件でも定圧条件でもフッ素による燃焼反応は行われるが、前者の方が数多い。試料が正式の反応開始前に徐々に反応し始めるのを防ぐ最良の方法は、定容の場合は、二室式の反応室を用いることである。即ち、一方には試料、他方にはフッ素(数 bar から 30 bar 程度の圧力)を入れ、両者の間のバルブを開いて反応を開始させる。一室式の反応室も用いられる。点火は二室式の場合には試料と共にイオウやセレンの様な可燃性物質を共存させ、先ずこれに着火して、試料に点火する。一室式の場合は試料物質に含まれる金属の導火線をジュール熱で赤熱させて点火する。試料の形状と保持方法の選択も重要な問題で、容器としてはニッケル製のもの、あるいは生成するフッ化物を成型したものが用いられることが多い。いずれにせよ、対象物質の元素が変わるごとに手法を探求しなければならない点は、酸素を用いる場合以上にきびしいものがある。更に、反応の制御と反応進行度の決定も重要な問題で、一般には試料が完全燃焼しない場

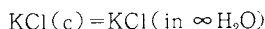
合が少なくないので、生成物の化学的物理的分析も難しい問題である。

フッ素が関係しないその他の部分は酸素を用いるカロリメトリーの装置と方法が転用可能である。すなわち、カロリメーター本体や測定・制御部分はそのまま使え、エネルギー当量は安息香酸(定容)や水素(定圧)の燃焼で決定する。

4. 水溶液に関連したカロリメトリー

4.1 溶解・希釈カロリメトリー

溶解と希釈は一見、反応と無関係に見えるが、強電解質塩の標準生成エンタルピーを決定するための最も有力な方法である。例えば、 $KCl(c)$ の場合、過程：



のエンタルピー変化を ΔH_1 とすると、 $KCl(c)$ の標準生成エンタルピーは

$$\Delta_f H^\circ(KCl, c) = \Delta_f H^\circ(KCl \text{ in } \infty H_2O) - \Delta H_1$$

で与えられる。2.2 でのべた様に

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(KCl \text{ in } \infty H_2O) &= \Delta_f H^\circ(K^+, aq) \\ &+ \Delta_f H^\circ(Cl^-, aq) \end{aligned}$$

従って、 $KCl(c)$ の標準生成エンタルピーは、 $K^+(aq)$ と $Cl^-(aq)$ のそれがわかれば算出できることになる。 $K^+(aq)$ の標準生成エンタルピーの決定は反応を伴う溶解カロリメトリーを扱った次節で説明することにし、ここでは上の ΔH_1 と Cl^- の標準生成エンタルピーの決定法についてのべることにする。 ΔH_1 は結晶の水への溶解と生じた溶液の希釈の 2 つの過程に分けて決定する。いずれも、本講第 1 回の Fig. 9 のようなカロリメーターが使用できる。無限希釈への希釈エンタルピーは初期濃度を次第に小さくとった希釈カロリメトリーの積み重ねと補外によって決める。希釈カロリメトリーにとって重要な量は見かけの (apparent) 相対モルエンタルピー L_ϕ である。 n_1 モルの溶媒、 n_2 モルの溶質からなる溶液の(全)エンタルピーを

$$H = n_1 H_1^* + n_2 H_\phi \quad (6)$$

と書いて、溶質の見かけのモルエンタルピー H_ϕ を定義する。 H_1^* は純溶媒のモルエンタルピーである。同じ組成の理想溶液のエンタルピー H^{id} は

$$H^{id} = n_1 H_1^* + n_2 H_\phi^{id} \quad (7)$$

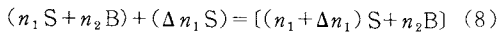
と書ける。 H_ϕ^{id} は理想溶液中の溶質の見かけのモルエンタルピーで、濃度によらず標準状態の見かけのモルエンタルピー H_ϕ° 、従って実在溶液の無限希釈状態の溶質の見かけのモルエンタルピーに等しい。式(5)と式(6)とから、

$$H - H^{id} = n_2 (H_\phi - H_\phi^\circ) \equiv n_2 L_\phi \quad (7)$$

とにおいて、溶質の見かけの相対モルエンタルピー L_ϕ が定

義される。\$L_\phi\$ は無限希釈を基準とする溶質の見かけのモルエンタルピーの相対値である。

溶媒を S, 溶質を B と書いて, 希釈過程:



molality: \$m_1\$ molality: \$m_2\$

のエンタルピー変化, \$\Delta_{dil} H(n_1 \to n_1 + \Delta n_1)\$ を求めると,

$$\begin{aligned} \Delta_{dil} H(n_1 \to n_1 + \Delta n_1) &= (n_1 + \Delta n_1) H_1^* + n_2 H_\phi(m_2) \\ &\quad - \{ (n_1 H_1^* + n_2 H_\phi(m_1) + \Delta n_1 H_1^*) \} \\ &= [n_2 H_\phi(m_2) - H_\phi(m_1)] \\ &= [n_2 L_\phi(m_2) - L_\phi(m_1)] \\ &= n_2 \Delta L_\phi(m_1 \to m_2) \end{aligned} \quad (9)$$

となる。すなわち, 希釈エンタルピーは2つの濃度の間の \$L_\phi\$ の差に等しい。そこで, 実験データを整理して \$[\Delta L_\phi(m_1 \to m_2) / (\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1})]\$ を \$\sqrt{m}\$ に対して Fig. 2 のようにプロットする。バーの右端が希釈前, 左端が希釈後の濃度に対応する。これらのプロットをできるだけ偏らないように曲線で結び, \$\sqrt{m} = 0\$ へは Debye-Hückel 理論からの算出極限值 \$1975 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-3/2} \cdot \text{kg}^{1/2}\$ を用いて補外する。この補外の必要上, Fig. 2 の向軸にややこしい量をとったのである。曲線は \$(dL_\phi/d\sqrt{m})\$ 対 \$\sqrt{m}\$ プロットとなり, 図の影を入れた部分の面積を求めると

$$L_\phi(m) = \int_0^{\sqrt{m}} (dL_\phi/d\sqrt{m}) d\sqrt{m} \quad (10)$$

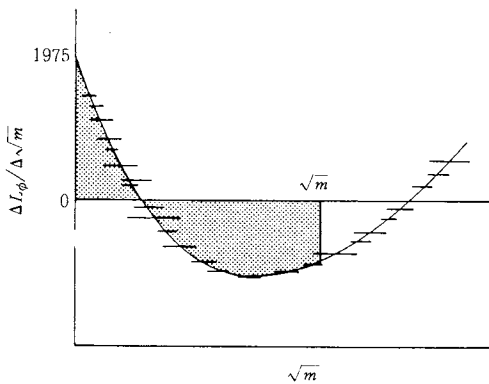


Fig. 2 \$[L_\phi(m_2) - L_\phi(m_1)] / (\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1})\$ vs. \$\sqrt{m}\$ plot (schematic) for a hypothetical electrolyte. Right- and left-hand ends of a bar show initial and final molalities, respectively, of a dilution calorimetric experiment.

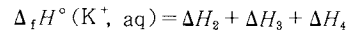
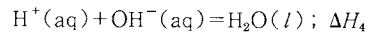
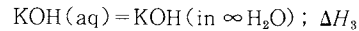
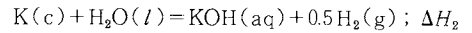
によって \$L_\phi(m)\$ が求まる。こうして, 任意の濃度と無限希釈の間のエンタルピー差が求まれば, 溶解エンタルピーと合わせて, 上記のエンタルピー変化 \$\Delta H_1\$ が最終的に決まる。

水溶液中の \$\text{Cl}^-\$ の標準生成エンタルピーは, \$\text{HCl}(\text{g})\$ の標準生成エンタルピー (\$\text{H}_2\$ の \$\text{Cl}_2\$ 中での定圧または定容燃焼カロリメーターなどの方法で測定)と, \$\text{HCl}(\text{g})\$ の水への溶解カロリメーター, 水溶液の希釈カロリメーターで \$\text{HCl}(\text{aq})\$ の標準生成エンタルピーを求めると, 規約によってこれが \$\text{Cl}^-(\text{aq})\$ の標準生成エンタルピーに等しい。

なお, 2.2 でのべた \$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}\$ などの生成エンタルピーも硫酸水溶液の \$L_\phi\$ 対 \$m\$ 曲線を用いて算出されたものである。

4.2 反応を伴う溶解カロリメトリー

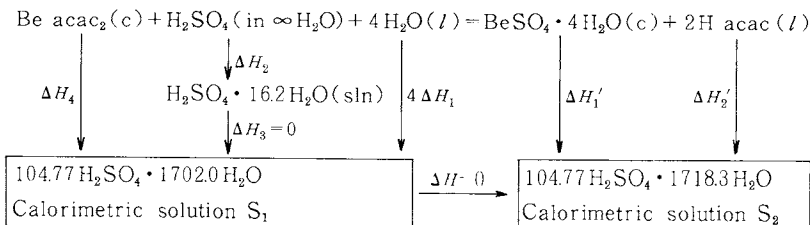
前節で必要とした \$\text{K}^+(\text{aq})\$ の標準生成エンタルピーは, カリウム金属の水への溶解反応の \$\Delta H\$ と水溶液の希釈, 及び中和反応の \$\Delta H\$ の測定から決まる。



これらのうち, 第一と第三のものが反応を伴う過程である。

溶液に関連した反応カロリメトリーとして最も広く用いられているのは, 酸性水溶液への溶解である。金属酸化物は金属の酸素中での燃焼反応では前述のように必ずしもよい結果が得られない。酸に完全に溶解するならば, 固体酸化物試料を予じめ十分にキャラクタライズしておいて溶解カロリメトリーを行うのが良い方法である。有機金属化合物や有機リガンドをもつ錯体についても同様のことが云える。

ベリリウムのアセチルアセトン錯体 (\$\text{Be acac}_2\$ と略記) を例にとって説明しよう⁹⁾。先ず, \$\text{Be acac}_2(\text{s})\$ を一員とする理想反応を一つ選ぶ。この反応は化学量論を満たすことは当然として, \$\text{Be-O}\$ 結合を切断して, 常温で比較的速やかに進行し, 均一な水溶液を与え, 他の化学種の標準生成エンタルピー値の信頼性が高いことが条件である。筆者らの選んだ反応は次のものである。



先ず、左辺の溶媒 S_1 を用意し、これに逐次、 $4\text{H}_2\text{O}$ (l)、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 16.2\text{H}_2\text{O}$ (sln)、 Be acac_2 (c) を溶解させる。 ΔH_2 は文献値、 $\Delta H_3 = 0$ (溶質と溶媒が同一組成)、 ΔH_1 と ΔH_4 だけは実測する。右辺では溶媒 S_2 に 2 mol のアセチルアセトン (l) と $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (l) を順次加える実験をする。両辺の溶液の最終組成は同一で、それらの間では $\Delta H = 0$ であるから、上の反応の標準エンタルピー変化は

$$\Delta_f H^\circ = 4H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta_f H' - 2\Delta H_2'$$

によって求まり、一方、

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, c) \\ &+ 2\Delta_f H^\circ(\text{H acac}, l) - \Delta_f H^\circ(\text{Be acac}_2, c) \\ &- \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \end{aligned}$$

であるから、両式を組み合わせて、 Be acac_2 (c) の標準生成エンタルピーが求まる。

この種のカロリメトリーでは、フッ化水素水溶液へのケイ酸塩の溶解も重要である。

5. 標準状態への換算^{1~3)}

反応カロリメトリーによって直接に決定されるのは、一定温度 (T_h) における実際条件^{*1}での反応の ΔU 、 ΔH である。 ΔU 、 ΔH の決定法はすでに本講第2回¹⁰⁾で一般的に説明したので、ここではくり返さない。標準生成エンタルピーを求めるには、先ず ΔU 、 ΔH を夫々 ΔU° 、 ΔH° に変換する必要がある。そのための手続きを C、H、O 化合物(固体)の定容燃焼カロリメトリーを例にして説明する。

温度 T_h の反応前の燃焼室の内部の状態を考えてみよう。存在する物質は燃料 [= 試料 (compd) + 木綿糸 (fuse)]、少量の水、3 MPa の酸素(不純物としてチッ素含有)であるが、水の一部は蒸発して気相に入り、一方、酸素の一部も水に溶解している。この状態と、同じ温度の標準状態の間の ΔU を求めるには、先ず各相における各物質の分布を決定する。気相中の水蒸気の濃度は全圧力の関数として算出し、気相の体積とから気相中の水蒸気の物質量(単位: mol)が決まり、液相の水の量も予じめ入れた水の量から気相の水の量を差し引いて求まる。気相中の酸素の量は、水蒸気の寄与を無視できるので、全圧と気相体積とから状態方程式で算出できる。水に溶解した酸素の量は Henry の法則に基いて計算すれば、反応前の各相の各化学種の分布は全部決まる。

反応後の燃焼室の状態はもっと複雑である。燃料は酸素と反応して炭酸ガスと水を生成し、酸素中の不純物のチッ素の一部は炎の中で酸化され、チッ素酸化物となり、

^{*1} 実際には物質系の温度は一定ではないが、一定に保たれたとして実現されうる条件下という意味である。

水に溶けて硝酸になる。酸の総量はカロリメトリー終了後の化学分析で決める。気相中には過剰の酸素と炭酸ガス、それに水蒸気が存在し、液相では水に炭酸ガス、酸素、硝酸が溶解している。先ず、各物質の各相への分布を決定する。液相中の炭酸ガスの量は気相中での酸素の存在下での炭酸ガスの逃散能と全圧力の関数である。実際の計算では炭酸ガスと酸素を理想気体とみなし、逃散能と全圧力の補正を加味した仮想溶解度定数(溶解度定数×補正係数)を用いて計算する。補正係数は温度、全圧力、および気相中の炭酸ガスのモル分率の関数であるが、全圧力は反応前と異なり最初は不明であり、モル分率も同様である。そこで、これらに適当な値を仮定し、溶解炭酸ガス量を Henry 則に基いて計算し、化学量論的に決まる全炭酸ガス量から差し引いて気相中の炭酸ガス量を決める。水に溶解した酸素についても、同様な手続きで液相、気相での物質量を決める。かくして、気相中に存在する全化学種、即ち酸素、炭酸ガス、水蒸気(第一段階では反応前と同量と仮定)の量が決まり、炭酸ガスのモル分率が先ず決まる。酸素と炭酸ガスの混合物の状態方程式は炭酸ガスのモル分率に依存する定数を含むが、これも計算できるので、全圧力も算出される。気相中の水蒸気量は、液相の酸濃度と気相中の炭酸ガスのモル分率の関数として表わされるので、この段階で計算できるようになる。

ここまでの計算は最初に気相中の炭酸ガスのモル分率と全圧力を仮定して進めて来たが、新たな値が得られたので、これを用いて計算をくり返す。気相中の水蒸気量も新しい値を入れる。こうした計算は、最初に仮定した値が余程非現実的なものでない限り、3回か4回のくり返しで十分に収斂し、最終的に各化学種の各相の分布が決まる。これらの計算は電子計算機を用いて、効率的に行う。パソコンでも可能である。

次に、反応の前後の状態について、それぞれ、段階的に標準状態に近づける手続きを行い、それに伴う ΔU を算出する。() 内の数字は組成 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ の化合物での例である。

A. 反応前

- (1) 標準状態の液体の水の一部を標準状態圧力 (SSP) から飽和蒸気圧まで減圧し、蒸発させ、ついで蒸気を無限小圧力まで減圧する。最後の段階は水蒸気を理想気体に変える過程と等価である。実質的には、水の蒸発エネルギーの寄与だけの計算で十分である (19.7 J)。
- (2) 理想気体状態にある必要量の酸素を SSP から無限小圧力まで減圧する (0)。
- (3) 前段階の酸素を (1) の水蒸気および元々無限小圧

力の過剰酸素と混合(0)。

- (4) 燃料と液体の水(いずれも標準状態)を燃焼室に入れる(0)。
- (5) 液体の水を SSP から初期圧まで加圧する(-2.2 J)。
- (6) 燃料を同じく加圧する(-0.2 J)。
- (7) 段階(3)の酸素の一部を液体の水に溶解する(-4.7 J)。
- (8) 気体酸素と水蒸気を初期圧まで加圧する(-82.8 J)。

B. 反応後

- (1) 液相と気相を反応室とカロリメーター本体から取り出し、最終圧の下にある別々の容器に入れる(0)。
- (2) 液相に溶解した炭酸ガスを気相に移し、無限小圧力まで膨張させ、ついで理想気体に変えて SSP まで加圧する。 ΔU は第一段階の(-1)×溶解エネルギーのみ(21.8 J)。
- (3) 溶解していた酸素を液相からとり出し、無限小圧力まで膨張させる。 ΔU はやはり(-1)×溶解エネルギーのみ(4.1 J)。
- (4) 液相を SSP まで減圧する(2.3 J)。
- (5) 硝酸を液相からとり出し、水で希釈して $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度にする。 ΔU は(-1)×硝酸の溶解エネルギー(0.0 J)。
- (6) 硝酸を反応: $\text{HNO}_3(\text{aq}, m=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 0.5 \text{ H}_2\text{O}(l) + 0.5 \text{ N}_2(\text{g}) + 1.25 \text{ O}_2(\text{g})$ に従って分解し、生成した酸素と窒素を無限小圧力まで膨張させる。(5)で用いた水とここで生じた水は標準状態におく(42.6 J)。
- (7) 酸素、炭酸ガス、水蒸気の混合物である気相を無限小圧力まで膨張させる(100.6 J)。
- (8) これらの成分気体を互いに分離し、炭酸ガスを標準状態におく(0)。
- (9) 水蒸気を飽和蒸気圧まで圧縮し、凝縮させ、更に SSP まで加圧する。凝縮エネルギーのみが実質的に寄与する(-20.9 J)。

以上で反応前後の実際の条件から標準状態へ各関与物質を移行させたことになる。それに伴う ΔU の総計 ΔU_{Σ} は 80.3 J で、 $\Delta U(298.15 \text{ K}) = -27293.0 \text{ J}$ の 0.3% に当り、精密測定としては看過できない大きさである。この補正は 1933 年にアメリカ N. B. S. の Washburn が初めて体系化したので、Washburn の補正という。

ここで、エネルギー収支を示した本講第 2 回¹⁰⁾の式(56)を上の場合についてあらためて書いておく。

$$\begin{aligned} \Delta U(T_h) &= \Delta U^\circ(T_h) + \Delta U_{\Sigma} \\ &= m(\text{compd}) \Delta_c u^\circ(\text{compd}) \\ &\quad + m(\text{fuse}) \Delta_c u^\circ(\text{fuse}) - \Delta U_{\Sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \varepsilon_i(T_0 - T_h) + \varepsilon_f(T_h - T_e - T_c) + \Delta U_{\text{ign}} \\ &= \varepsilon(\text{calor})(T_b - T_e + \Delta T_c) \\ &\quad + \varepsilon_i(\text{cont})(T_b - T_h) \\ &\quad + \varepsilon_f(\text{cont})(T_h - T_e + \Delta T_c) + \Delta U_{\text{ign}} \end{aligned} \quad (11)$$

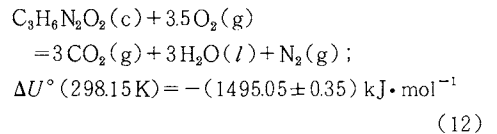
ここで、 m は質量、 $\Delta_c u^\circ$ は標準・比(1g 当り)燃焼エネルギー、 $\varepsilon_i [= \varepsilon(\text{calor}) + \varepsilon_i(\text{cont})]$ 、 $\varepsilon_f [= \varepsilon(\text{calor}) + \varepsilon_f(\text{cont})]$ はそれぞれ、反応前後のカロリメーター本体のエネルギー当量で、不変部分 $\varepsilon(\text{calor})$ と可変部分 $\varepsilon(\text{cont})$ の和で表わす。 T_h 、 T_b 、 T_e はそれぞれ、基準温度(通例 298.15 K)、反応期の初期および最終温度である。 ΔT_c は反応期の熱交換と定常熱源からの寄与による温度上昇、 ΔU_{ign} は点火のジュール熱である。 $\Delta_c u^\circ(\text{fuse})$ を予じめ測定してあれば、試料の標準・比燃焼エネルギーが算出できることは明らかであろう。

6. 結果の提示と不確定度の算出

熱力学量の測定結果を論文や報告に書く場合の提示の仕方については、IUPAC 熱力学委員会から指針¹¹⁾が 1971 年に発表され、更に、不確定度の算定と提示¹²⁾についても近年勧告が出された。物理・化学量と単位に関する記号と術語の手引¹³⁾ および熱力学に關係する付録 4⁶⁾ もまた基本的な文献である。

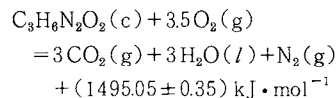
6.1 結果の提示

反応カロリメーターでは、測定した ΔU 、 ΔH がどのような熱力学過程に対するものであるかを疑問の余地なく明確に、できれば反応方程式として、明記することが大切である。例えば、

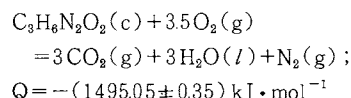


と書き、更に $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ の組成の化合物名を明記さえすれば十分である。

次に、測定した熱力学量が ΔU か ΔH を明瞭に示さねばならない。本講第 1 回に示したように、カロリメーターで定量される熱エネルギーは ΔU にも、 ΔH にも対応しうる。従って、



とか、あるいは



では曖昧さが残り、好ましくない。

第三に、採用した不確定度を正確に定義することである。これについては項を改めて説明する。

6.2 不確定度の算定^{1, 9, 12)}

不確定度には系統的なものとランダムなものがあり、独立にそれぞれ見積もらねばならない。ランダムなものは統計的処理で、系統的なものは経験と検証でその大きさを見積もる。ここでは、ランダム不確定度の見積りを、燃焼カロリメトリーを例にとって説明しよう。

標準安息香酸で校正したカロリメーターを用い、同じ安息香酸(bで示す)を助燃剤に用いて、組成 C₉H₈O₂N₂の結晶試料(記号: compd)を酸素中で燃焼させ、試料1g当りの標準燃焼エネルギーの6個の実験値から(算術)平均値(mean)と平均値の標準偏差(standard deviation of mean; sdm) $s(\bar{u})$ が $\Delta_c u^\circ(\text{compd}) = -(146441 \pm 1.6) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ と得られたとする。sdmは測定結果 x_i ($i = 1 \sim N$)の平均値 \bar{x} に対して、

$$s(\bar{u}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (13)$$

で定義される量で、測定結果の不精密度(imprecision)の直接的な目安を与える。標準偏差には単独値の標準偏差($=\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)}$)も別の量として存在するので、はっきり区別する必要がある。

上の $\Delta_c u^\circ(\text{compd})$ を算出する際に用いた物理量には夫々不確定度が付ずいしているのので、これらを加味した平均値の総合(over-all)不確定度を誤差伝播式で算出する。

誤差論によれば、関数 $F(x, y, z)$ の標準偏差 $\sigma(F)$ は、

$$\sigma(F) = (F_x \sigma_x)^2 + (F_y \sigma_y)^2 + (F_z \sigma_z)^2 \quad (14)$$

で与えられる。ここで、 $F_x = \partial F / \partial x$, $F_y = \partial F / \partial y$, $F_z = \partial F / \partial z$ で、 σ_x , σ_y , σ_z は、それぞれ、独立変数 x, y, z の標準偏差である。

i) $F = ax + by + cz$ (a, b, c は定数)の場合

$$\sigma(F) = \sqrt{(a\sigma_x)^2 + (b\sigma_y)^2 + (c\sigma_z)^2} \quad (15)$$

ii) $F = x^a y^b z^c$ の場合

$$\sigma_r(F) = \sqrt{\{a\sigma_r(x)\}^2 + \{b\sigma_r(y)\}^2 + \{c\sigma_r(z)\}^2} \quad (16)$$

ここで σ_r は()内の量の相対標準偏差で、例えば $\sigma_r(F) = \sigma(F)/F$ である。以上は大きい母集団に関する単独値の標準偏差 σ , 相対標準偏差 σ_r についてのべたが、 σ を s に、 σ_r を s_r におきかえれば、有限個の標本の(平均値)の算出標準偏差についてもあてはまる。

さて、式(11)を今の場合に於ては、誤差論的に大きい項をとり出し、 $\Delta T_{ad} = T_a - T_b - \Delta T_c$ で定義される真の温度上昇 ΔT_{ad} を用いると次式を得る。

$$m(\text{compd}) \Delta_c u^\circ(\text{compd}) + m(b) \Delta_c u^\circ(b) \approx -\epsilon(\text{calor}) \Delta T_{ad} \quad (17)$$

さらに、右辺の $\epsilon(\text{calor})$ は校正実験の結果から求めており、

$$\epsilon(\text{calor}) \approx -m'(b) \Delta_c u(b) / \Delta T'_{ad} \quad (18)$$

が成り立つ。 $m'(b)$ は校正実験の安息香酸の質量、 $\Delta_c u(b)$ は校正実験条件下での安息香酸の比燃焼エネルギー、 $\Delta T'_{ad}$ は真の温度上昇である。式(18)を式(17)に代入し、式(17)の左辺を A で表わすと、

$$A \approx -m'(b) \Delta_c u(b) \Delta T_{ad} / \Delta T'_{ad} \quad (19)$$

これに、式(16)を適用すれば、

$$s_r(\bar{A}) = \sqrt{s_r(\Delta_c u, b)^2 + s_r(\Delta T_{ad})^2 + s_r(\Delta T'_{ad})^2} \quad (20)$$

ここで、例えば $s_r(\Delta T_{ad})$ は ΔT_{ad} の平均値の算出標準偏差であり、また質量測定の影響は無視できる程小さいとしている。

式(17)を

$$\Delta_c u^\circ(\text{compd}) = [A - m(b) \Delta_c u^\circ(b)] / m(c) \quad (21)$$

と書いて、式(15)を適用し、式(20)の $s_r(\bar{A})$ を代入すると、 $\Delta_c u^\circ(\text{compd})$ の平均値の総合標準偏差 $s_{\Sigma}(\bar{u})$ は、

$$s_{\Sigma}(\bar{u}) = \frac{A}{m(c)} \sqrt{s_r(\Delta_c u, b)^2 + s_r(\Delta T_{ad})^2 + s_r(\Delta T'_{ad})^2 + \{m(b) \Delta_c u^\circ(b) s_r(\Delta_c u^\circ, b) / A\}^2} \quad (22)$$

となる。右辺 $\sqrt{\quad}$ 内の第2項について、式(17)では $\epsilon(\text{calor})$ に平均値を用い、 $\Delta_c u^\circ(b)$ は一定値として、燃焼実験の不精密度は全部 $\Delta_c u^\circ(\text{compd})$ にしろよせされるので、

$$s_r(\Delta T_{ad}) = s_r(\bar{u}) \quad (23)$$

が成り立ち、同様にして、式(18)に関しても、

$$s_r(\Delta T'_{ad}) = s_r(\bar{\epsilon}) \quad (24)$$

が成り立つ。ここで、 $\bar{\epsilon}$ は $\epsilon(\text{calor})$ の平均値である。これらを式(22)に代入すれば、

$$s_{\Sigma}(\bar{u}) = \frac{A}{m(\text{compd})} \sqrt{s_r(\Delta_c u, b)^2 + s_r(\bar{u})^2 + s_r(\bar{\epsilon})^2 + \{m(b) \Delta_c u^\circ(b) s_r(\Delta_c u^\circ, b) / A\}^2} \quad (25)$$

となる。モル標準燃焼エネルギー平均値とその総合標準偏差は、分子量を M として、

$$s_{\Sigma}(\Delta_c U^\circ) = M s_{\Sigma}(\bar{u})$$

であり、 $s_r(\Delta_c u, b) = 1/26434$ (検定書記載値)、 $s_r(\bar{u}) = 1.6/146441$ (前記実験値)、 $s_r(\bar{\epsilon}) = 0.4/151654$ (実験

値), $s_f(\overline{\Delta_c u}, b) = 1/26414$ (文献値), $A = 27310 \text{ J}$ (実験値), $M/m(\text{compd}) = 102.09/1.200$ (実験値), $m(b) = 0.367 \text{ g}$ (実験値)を代入すれば $s_f(\overline{\Delta_c U})$ は $0.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求まる。なお、実験値は一連の実験の代表的な値を用いている。

熱化学では慣習的に最終的な不確定度として、平均値の総合標準偏差の2倍をとる。式(12)の不確定度はこの意味の不確定度である。

$\Delta_c U^\circ$ から $\Delta_c H^\circ$ を算出するには次式を用いる。

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n_g RT$$

ここで、 Δn_g は理想燃焼反応[式(12)]での気体化学種の物質量的変化で、今の場合 $\Delta n_g = 3 + 1 - 3.5 = 0.5 \text{ mol}$ である。結局、不確定度はそのまま、

$$\Delta_c H^\circ(c) = -(1493.81 \pm 0.35) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

を得る。標準生成エンタルピーは、式(12)より

$$\Delta_f H^\circ(c) = 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_c H^\circ(c)$$

を用いて算出する。CO₂ と H₂O に関しては、CODATA が推奨する数値、 $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) = -(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -(285.830 \pm 0.042) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いているが、これらの不確定度は95%信頼性限界を与える時の不確定度なので、平均値の総合標準偏差の2倍とみなせる。誤差伝播の式(15)を用いて、 $\Delta_f H^\circ(c)$ は

$$\Delta_f H^\circ(c) = -(544.21 \pm 0.54) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

となる。これが最終結果である。

なお、誤差伝播式で結合できる不確定度は常に同種の標準偏差であること、標準偏差の有効数字は精々2桁で平均値の有効数字の最小桁もそれに合わせることに注意する。

系統的な不確定度は装置のマニュアルデータ等を用いて推定する方法以外に、適当な試験物質¹⁴⁾を用いる方法がある。

7. おわりに

反応カロリメトリーには多種多様なものがあり、本章でのべた事柄は、それらの極く一部に過ぎない。しかし、本講座の趣旨にそって、基本的な事項には十分な注意を払ったつもりである。

標準生成エンタルピーを決めるのに用いられるカロリメトリー以外の方法について、最後に簡単に触れる。カロリメトリーによらない場合にも、式(1)を利用する点は同じである。しかし、 $\Delta_f H^\circ$ の決定法がちがう。

(1) 相平衡、化学平衡の平衡定数の温度依存性

平衡定数としては、蒸気圧、解離圧、溶解度から求めるものが大部分である。低揮発性物質の蒸発、昇華エン

タルピーや、含水結晶の結晶水の段階的脱離反応のエンタルピー変化などがこの方法で求められる。

(2) ギブスエネルギーとエントロピーの測定

例えば、HI(g)の場合、反応 $0.5 \text{ H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{ I}_2(\text{g}) = \text{HI}(\text{g})$ の平衡定数からこの反応の標準ギブスエネルギー変化 $\Delta_r G^\circ$ を求め、三つの化学種の分光データと分子構造からエントロピーを求めて上の反応の標準反応エントロピー $-\Delta_r S^\circ$ を、 $\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{HI}, g) - 0.5 S^\circ(\text{H}_2, g) - 0.5 S^\circ(\text{I}_2, g)$ として算出し、最後に式: $\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$ によって $\Delta_r H^\circ$ を決める。

化学電池の構成要素となりうる物質は、電池の起電力を測定して電池反応の $\Delta_r G^\circ$ を求め、反応関与種のエントロピーから $\Delta_r S^\circ$ を算出し、上と同様に $\Delta_r H^\circ$ を決める。

(3) 分光学的方法とそれに類似の方法

単原子気体の標準生成エンタルピーは固体元素の蒸気中の化学種とその量の決定を質量分析法で各温度で行ない、(1)の方法で $\Delta_r H^\circ$ を求めることができるが、蒸気中の化学種の多様性により、信頼できる $\Delta_r H^\circ$ が得にくい場合がある。その一例がC(g)で、この場合にはCO(g)の解離エネルギー D_0 を分光学的に測定すれば、 D_0 は0Kにおける反応: $\text{CO}(\text{g}) = \text{C}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ の $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ$ に相当するので、CO(g)とO(g)の標準生成エンタルピー(298.15K)を用いて、298.15Kの値が $\Delta_f H^\circ(\text{C}, g) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{O}, g) - \Delta_r U^\circ(0\text{K}) - \int_0^{298} \Delta C_p^\circ dT$ として求まる。ここで、 ΔC_p° は上の反応の標準熱容量変化である。

気体カチオンの場合は、原子、分子のイオン化ポテンシャルや出現電圧から決定する。これらの量は、0Kにおける反応: $\text{M}(\text{g}) = \text{M}^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$ の $\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ$ に相当するので、上の単原子気体と同様の手続きが行われる。電子は古典的粒子とみなし、 $T > 0\text{K}$ で並進運動の自由度のみをもち、 $\Delta_f H^\circ(0\text{K}) = \Delta_f H^\circ(298.15\text{K}) = 0$ とする規約を通常採用する。

気体アニオンの場合には電子親和力から算出する。これは反応: $\text{A}^-(\text{g}) = \text{A}(\text{g}) + e^-(\text{g})$ の $\Delta_r U^\circ(0\text{K})$ で、 $\Delta_f H^\circ(298.15)$ への変換手続はカチオンと同様である。

文 献

(一般的な文献)

- 1) F. D. Rossini (ed), "Experimental Thermochemistry", Vol. 1, Interscience (1956). [パイブルと通称される基本文献。版元では絶版].
- 2) H. A. Skinner (ed), "Experimental Thermochemistry", Vol. 2, Interscience (1963).
- 3) S. Sunner and M. Månsson (eds), "Combustion Calorimetry", Pergamon, (1979).

- 4) J. D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press (1970).
- 5) 崎山 稔, 新実験化学講座, 第2巻, 基礎技術1, 熱・圧力, 丸善(1977), p. 239.
(個別的文献)
- 6) 熱測定, **11**, 211(1984).
- 7) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttal, "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units", American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards (1982).
- 8) 大石 純, 熱測定, **10**, 15(1983).
- 9) 村田重男, 崎山 稔, 関 集三, 熱測定討論会講演要旨集, p. 110(1976).
- 10) 崎山 稔, 熱測定, **10**, 76(1983).
- 11) *Pure and Appl. Chem.* **29**, 397 (1972); *J. Chem. Thermodyn.* **4**, 511 (1972); 熱測定6, No.2別冊(1979).
- 12) 熱測定, **9**, 27(1982).
- 13) G. M. McGlashan (ed.) "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units" (1969). (邦訳が日本化学会より出版されている).
- 14) *Pure Appl. Chem.* **48**, 505 (1976).

〈書評〉

W. Hemminger and G. Höhne: *Calorimetry - Fundamental and Practice*, Verlag Chemie (1984), XV+310 p., 邦価約1万2千円

カロリメトリーは古くて新しい分野である。いうまでもなく熱力学は近代科学の出発点に位置しており、その基礎は確立している。しかしながら、この分野の実験技術の発展は、その重要性和長い歴史にもかかわらずかなり地味なものであり、いわゆる分光学的手法がエレクトロニクスをはじめとする測定技術の向上と直接結びついて、驚異的な発達をとげつつあることと対照的ではなかった。これは対象とする熱そのものが、最も低品位のエネルギーであるという基本的に避け難い、いわばきれいごとではすまされないという事情によるものであろう。

しかし最近の測定周辺機器の発達は、この分野にも着実に浸透してきており、DSCを代表とする熱測定装置の普及ぶりもめざましいものがある。実際には、現在の技術で到達できる水準はかなり高いものになっているのに、熱測定というものが比較的安易な気持ちで受入れられている面もあるのではないだろうか。このような現状にあって、きわめてユニークなテキストが出版された。本書は1979年に出版された独語版の英訳であり、初心者にも専門家にも是非一読をおすすめしたい本である。

内容は大きく2部にわかれており、第1部は *Calorimetry* (6章まで)、第2部は *Calorimeter* となっている。原理と基本、装置の特性と測定データの取扱いに至る明解な説明と問題点の指摘がなされている。1. *Methods of Calorimetry* (15p.) あらゆる熱測定法の原理が、歴史的な記述と巧妙なイラストとともに簡潔にまとめら

れている。2. *Measuring Instruments* (11p.) 温度測定法が主である。3. *Fundamentals of Thermodynamics* (34p.) カロリメトリーで重要な熱力学がほとんどまとめられている。4. *Heat Transport Phenomena* (14p.) 温度差がひきおこすいろいろなタイプの熱の移動を簡単に説明している。5. *Surroundings and Modes of Operation* (8p.) Isothermal, Isoperibol, Adiabatic および Scanning の各方法をあげている。6. *The Measured Curve and its Evaluation* (42p.) 測定原理の理解と問題点の指摘のために、各測定法によるアナログのかたちにあらわしたデータを数学的に解析して説明している。第1部の圧巻である。7. *Calorimeters with Compensation of the Thermal Effect* (32p.)

8. *Calorimeters Involving the Measurement of a Temperature Difference* (75p.) 7,8では実際の各タイプのカロリメーターについて詳しく説明しており、市販の装置についてもメーカー名と型番をあげている。

9. *Criteria for the Evaluation of a Calorimeter* (30p.) 実際の研究にどのカロリメーターが適しているか判断するために、その特性評価を実例をあげて説明している。10. *Possible Future Developments* (2p.)

11. *List of Calorimeters* (5p.) 12. *Glossary* (8p.)

13. *A Synopsis of the History of Calorimetry* (2p.)

14. *Literature* (7p.) 実際のカロリメーターにおけるエレクトロニクスをはじめとする実験技術やコンピュータによるデータ処理などについては全くふれられていない。本格的な実験書ではないが、著者独特のまとめ方によるカロリメトリーの原理の説明と問題点の指摘は、入門書としても専門家の知識の整理にも役立つであろう。

(東工大工材研 阿竹 徹)