

初心者のためのカロリメトリー

XI. 溶液カロリメトリー (2) 溶液の熱量測定法

村上幸夫*, 小川英生*, 藤原一朗**

1. 実験的方法

前回述べた理論的な取り扱いでは、どのようなポテンシャル関数を使うかが重要な問題である。しかし、現在のところ分子は比較的簡単な形のポテンシャル関数で扱われているので、単純な液体分子からなる溶液でも実測結果を十分に説明できない。そこで、分子間ポテンシャルを仮定してモデル分子の混合物がどのような熱力学的性質および構造的性質をもつか正確に調べることによって実在溶液がもつ諸性質に関する知見が得られるならば非常に有用である。“計算機実験”はその一つの方法である。すなわち、ある与えられた条件の下で系が示す挙動を計算機によって再現させるのである。したがって、これまでの測定方法や、近似的理論では扱えないようなミクロな性質に関する情報まで得られる。また、実験室では行えないような厳しい条件(例えば、高温、高圧)での実験も計算機の中では可能であり、現状ではそれが計算上の制約のある結果であるとしても貴重なデータを提供してくれる。このように計算機が従来の測定手段の相補的な実験装置として数年来、急速の進歩をした。

現在、よく行われている方法はモンテカルロ法(MC法)と分子動力学法(MD法)である。MC法、MD法ともに取り扱う粒子数は現在の計算機の能力では大体 $10^2 \sim 10^3$ 個程度である。一滴の水 (0.01 cm^3) でさえ分子数は 3×10^{20} 個もあるので、 $10^2 \sim 10^3$ 個の粒子数で液体の性質をシュミレートしたとは言い難い。この問題を解決するため、周期境界条件を適用している。計算に際して粒子を基本セルの中に入れる。このセルの壁は系内の粒子と相互作用しない仮想的境界と考えている。この基本セルを取り囲むように三次元の場合には26個の基本セルと同一のセル(イメージセル)を配置する。これにより基本セル内の粒子が位置を変え、基本セルから外へ飛び出しても、反対側のイメージセルから基本セルに粒子が飛び込んで来るようにして、基本セル内の粒子数は常に

一定に保つようにする。更に粒子間の相互作用の計算も基本セル内の粒子間だけでなく、一定距離(セル長の1/2とする場合が多い)以内ならば隣合うイメージセル内の粒子との相互作用も考慮するようにしている。したがって基本セルは無限に大きい系(但し、同じ配置の繰返し)の一部であると考えることができ、シュミレートする粒子数の差や、境界による影響を少なくしている。次に、MC法、MD法について簡単に説明する。

1.1 モンテカルロ法(MC法)

実際に液体状態をシュミレートする手順を球対称ポテンシャルをもつ比較的簡単な粒子について考えることにする。

最初、粒子をある初期配置におく(通常、結晶配置をとる)。その後、次々に新しい配置を発生させるのであるが、単に乱数で無作為に配置を発生させて、それら全てを統計的アンサンブルのレプリカのの一つとすると現実には不可能な配置(系のポテンシャルが非常に大きいような配置)まで数多く計算することになり、効率が悪くなる。

このようなことを避ける方法としてMetropolis-Woodの方法がよく使われる¹⁾。これは確率論で言われているマルコフ連鎖を用いることになる。今、系がある配置をとり、その時のポテンシャルエネルギーを u_i とする。この配置から無作為的に一つの粒子を選び(順番があってもよい)、その位置を乱数を用いて δr だけ移動させて新しい配置とする。この時のポテンシャルエネルギーは u_{i+1} になる。この新しい配置を我々が必要とするアンサンブルに取り入れるか否かを確率論的に決めるのがこの方法の本質的な点で、次のような基準を設ける。

- ① $u_{i+1} \leq u_i$ のとき、新しい配置が許される。
 $u_{i+1} > u_i$ のとき、0 から 1 までの一様乱数(γ)を発生させる。
- ② $\gamma \leq \exp\{- (u_{i+1} - u_i) / kT\}$ のとき、その配置は許される。
- ③ $\gamma > \exp\{- (u_{i+1} - u_i) / kT\}$ のとき、その配置は認められず、粒子は元の位置に戻る。

上述の条件にしたがい、次々と粒子を選んで新しい配置を作るとき、これらはエルゴード的なマルコフ連鎖を形

* 大阪市立大学理学部化学科：大阪市住吉区杉本3-3
-138 〒558

** 大阪産業大学教養部：大東市中埴内3-1-1 〒574

成すると言われる。上の基準より判るように低いエネルギー配置が出現しやすい。また、充分長い連鎖の後(即ち、平衡状態に至る)、系のエネルギーはボルツマン分布に従うことが証明される。実際の計算では許容/拒否の比は1:1程度起こるようにする。このため粒子が1回で移動できる距離 $|\delta \mathbf{r}|$ は最大でも最近接粒子間距離の1/5にしておく。初期配置から平衡に達するまで約 10^6 のオーダーの配置を発生させる必要があり、更にその数倍の配置を発生させ、それを熱力学量の計算を行うときのアンサンブルにする。このアンサンブルは基本セルの粒子数、体積が一定であり、Boltzmann因子に含まれる温度も指定されている。したがって、このアンサンブルはカノニカルアンサンブル(NVT)を形成しているので、種々の熱力学量が計算できる。例えば、内部エネルギー U は、運動エネルギー U_k と全配置のポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle \Phi(\mathbf{r}^N) \rangle$ の和として表される。

$$U = U_k + \langle \Phi(\mathbf{r}^N) \rangle \quad (1)$$

更に、ポテンシャルエネルギーのゆらぎ $\langle \Phi^2(\mathbf{r}^N) \rangle - \langle \Phi(\mathbf{r}^N) \rangle^2$ も求められ、熱力学的関係式を用いて定容熱容量 C_V が求められる。

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \\ = (C_V)_k + \frac{1}{kT^2} \{ \langle \Phi^2(\mathbf{r}^N) \rangle - \langle \Phi(\mathbf{r}^N) \rangle^2 \} \quad (2)$$

圧力はvirial定理から次式のように表される。

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{1}{3NkT} \langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \Phi(\mathbf{r}^N) \rangle \quad (3)$$

また、動径分布関数 $g(r)$ は得られた配置から距離が r と $r+d r$ の範囲の粒子数の平均 $\langle N(r, r+d r) \rangle$ と次式の関係がある。

$$\rho g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 d r} \langle N(r, r+d r) \rangle \quad (4)$$

この他にも (N, T, P) アンサンブルを発生させる方法も提案されている。この方法では体積も“ゆらぐ”ので計算時間は (N, T, V) アンサンブルの場合より長くなるが、エンタルピー H も計算できる利点がある²⁾。

1.2 分子動力学法(MC法)

前節で述べたMC法と同様、比較的簡単な球対称のポテンシャルをもつ粒子について考える。初期配置をMC法で行ったのと同じ方法で発生させる。その時、各粒子にMaxwell-Boltzmann分布則に従うように初期運動量を与える。以後、各粒子の運動をポテンシャル場の中で粒子が受ける力から計算する。その方法は種々提案されているが、ここでは比較的簡単なVerletの方法について述べる³⁾。

i 番目の粒子についての運動方程式は次のようにして

与える。即ち、今、時間 t で、それから微小時間 δt 後の位置と δt だけ前の位置をそれぞれ $\mathbf{r}_i(t+\delta t)$ 、 $\mathbf{r}_i(t-\delta t)$ とすると、差分方程式の形で書ける。

$$-\nabla_i \Phi(\mathbf{r}^N) = m \ddot{\mathbf{r}}_i \cong \frac{m}{\delta t^2} \{ \mathbf{r}_i(t+\delta t) - 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(t-\delta t) \} \quad (5)$$

ここで $-\nabla_i \Phi(\mathbf{r}^N)$ は i 粒子がポテンシャル場から受ける力であり、加成性が仮定できるならば次のようになる。

$$-\nabla_i \Phi(\mathbf{r}^N) = -\sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (\phi(\mathbf{r}_{ij})) = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}(t) \quad (6)$$

したがって、 δt 後の位置や t における速度は次式で与えられる。

$$\mathbf{r}_i(t+\delta t) = -\mathbf{r}_i(t-\delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + (\delta t)^2 \frac{1}{m} \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}(t) \quad (7)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \{ \mathbf{r}_i(t+\delta t) - \mathbf{r}_i(t-\delta t) \} / 2\delta t$$

通常、 δt としては比較的簡単な粒子では 10^{-14} sがとられるが、回転や振動の内部自由度も計算する場合にはもっと小さくする。MC法と同様シュミレートをはじめから平衡状態になるまでかなりのステップを必要とする。この間にMD法ではエネルギーが一定であるため温度が変動するので、適当な温度補正を行う必要がある。

平衡に達すると目的に応じて、数千ステップ(10^{11} のオーダー)にわたり、位置や速度についての情報が蓄えられる。系の温度は次式で求められる。

$$T = \frac{\sum_i \langle \mathbf{p}_i^2 \rangle}{3Nm kT} \quad (8)$$

前に述べたように系のエネルギーは一定に保たれているので、MD法ではミクロカノニカルアンサンブル (N, E, V) となる。

MD法ではMC法で得られる内部エネルギー、熱容量、状態方程式、動径分布関数などの物理量以外に、時間毎の粒子の軌跡をデータとして保存しておくので動的性質も計算できる。

しかし、それだけでMD法がMC法に比べ秀れているとは言えない。目的に応じて使い分ける必要がある。また両者から得られる結果は一致する筈であり、プログラムのテストとして両者は相補的である。計算機の高性能化により、現在ではかなり複雑な系まで扱えるようになってきた。溶液の分野では水に関する研究が盛んに行われ、秀れた成果が上っている。特に我国でのこの分野の研究として、京大の中西グループと片岡グループの研究は有名である⁴⁾。

上述した“計算機実験”は現在のところ計算時間の問題で応用が限られているが、今後、計算機の能力、経費の制約が改善され、次第に広まるであろう。また、現在

の計算値の信頼性も、熱測定で達成されている結果と比べると、未だ充分とは言えないが、熱測定の結果からは得られにくい微視的情報が得られる魅力的方法である。

2. 実験室的熱測定法

我が国に於ける二成分溶液の熱測定の歴史は非常に古く、例えば、混合のエンタルピー H^E の測定は1920年代、東大の広部の研究にまでさかのぼることができる⁵⁾。現在でも彼の結果は数多く引用される位秀れたデータであり、若くして没したのはおしまれる。その後第二次大戦後(1950年代後半)化技研の天谷によるこの方面の研究が出現するまで、あまり行われなかった⁶⁾。

1960年代なかばVan Nessらの希釈型熱量計が開発されるまでは殆どBatch形熱量計で測定されていた⁷⁾。したがって、測定に多大の日数を要していた。Van Ness以後⁸⁾、熱量計はBatch形から希釈形に移行し、多くのデータが集積されるようになった。現在では更にFlow形へと進み、いつでも必要な時、すぐに測定できるようになった⁹⁾。容易に入手可能な試料からなる混合系の混合エンタルピーは測定しつくされているといっても過言でない。今後、多量に入手することが非常に困難な試料系を精度よく測定するために、熱量計はマイクロ化の方向に進む必要がある。

以下これらについて述べる前に熱量測定について重要な恒温槽について述べる。

2.1 恒温槽

熱量測定を行うには測定すべき系即ち熱量計が熱平衡に達していなければならない。通常一定温度に保たれた水槽の中に熱量計を入れ、外部からの熱的影響を最小限にする。もし恒温槽の温度が一定でなければ、熱量計内部で反応によって生じる熱的变化以外に熱量計と恒温槽との熱交換により不規則な温度変化が生じる。この温度変化は補正が非常に困難である。

最近、 $\pm 10^{-4}$ K位で制御できる恒温槽が市販されているが、我々の研究室では恒温槽は自作している。これは室温が ± 1 Kで制御された部屋で使用するとき長時間温度ドリフトや、周期的な温度のゆらぎのないように設計されている。塩化ビニル板(厚さ10 mm)で作られた二重槽は、間に20 mmの厚さの発泡スチレンが埋め込まれている。恒温槽の内容積は約50 dm³で上部は側面と同様発泡スチレンと塩化ビニル板でフタが作られている。内容積が比較的小さく、設定温度の変更も容易である。温度制御用の線ヒーター(150 W)はかきませ機のプロペラの周囲に取りつけられた冷却水を循環するコイル状銅管に巻きつけ、熱応答をできるだけ速くした。冷却水は、恒温槽の設定温度より0.5~1 K低い温度で $\pm 10^{-2}$ K位に制御され

ている。冷却にはコンプレッサーによる冷却器又はペルチェ効果を利用したサーモジュールを用いた冷却器を使用している。冷却水循環用銅管の外側に、シリコン温度センサ(KTY 10 A, SIEMENS)とブリッジを内蔵したプローブを置き、ブリッジ出力は高精度オペアンプを用いた増幅器(Fig. 1参照)に入力し、設定温度からのずれを検出した。増幅器からの出力に比例して位相の変わる交流位相制御回路を通り、ヒーターの電力を制御するようになっている。298, 308, 315 Kで制御を行い、水晶温度計でモニターした結果、どの温度に於いても長時間ドリフトは $\pm 4 \times 10^{-4}$ K以下であった。またON-OFF制御方式でみられるような温度のリップルは認められない。増幅器として我々の研究室では高精度オペアンプを使って自作したが、種々の増幅器が市販されているので、それらを利用することも可能である。

測温体としては通常、サーミスタを使う場合が多いが、抵抗-温度特性が指数関数的であるので、ブリッジ回路を組むと使用できる温度域は限られる。また、最近はそれ程でもないが経時変化があり、頻りに校正する必要がある。一方、シリコン温度センサを使用したブリッジはサーミスタに比べ、検出感度は1桁悪いが使用できる温度域は広い。

2.2 溶解エンタルピー

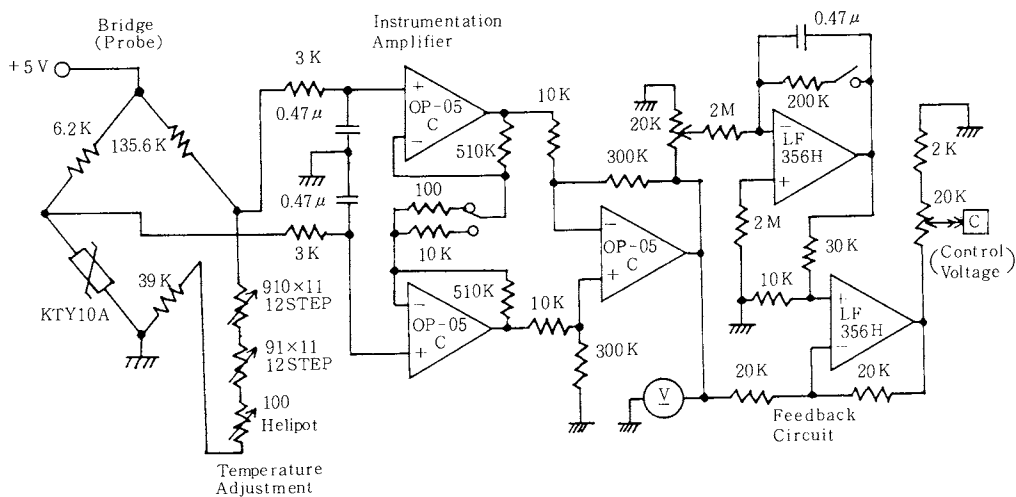
一般によく用いられる熱量計として恒温壁形と伝導形がある。どちらの形の熱量計も市販品があるので、用途に応じたものを購入することが可能である。

1) 恒温壁形熱量計

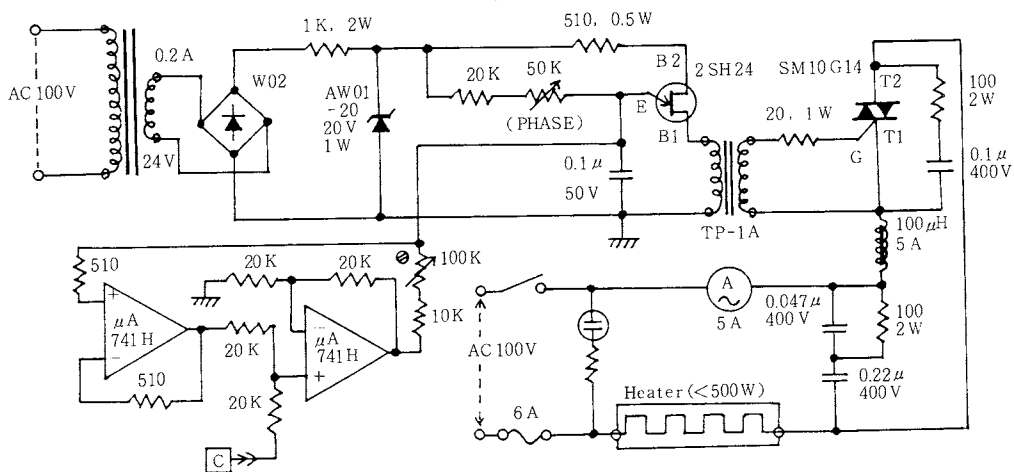
このタイプの熱量計は構造が簡単のため古くからよく使われている。Fig. 2は我々の研究室で使われている熱量計である¹⁰⁾。この熱量計の特徴は、①感熱体として、水晶温度計(HP 2804 A)を使用し、温度計の表示を約150秒間隔で、デジタルプリンター(日本電子科学, 310 D)で記録すると同時にD/A変換して記録計で記録する。また、②Fig. 3に示すような試料溶解機構をもっていることである。

試料容器の容量は約1 cm³で、筒の部分はガラス製(True bore管, 1D 10 mm)、上下のフタはテフロン製で溶媒に対するシールを行い、且つ簡単に脱着するためにガラス管との“あたり”が2ヶ所ある。上下のフタとガラス筒間はそれぞれ2本のナイロン糸で連結されている。

この試料容器は試料保持棒から取り外して、容器ごと試料の秤量が可能である。Fig. 3 Aは試料容器を保持棒にセットした図である。この状態で上フタの上方のナイロン糸を引くことにより下フタがはずれ、Fig. 3 Bの状態になる。更にナイロン糸を強く引くと、上フタもはず



(A)



(B)

Fig. 1 Schematic diagram of the temperature control circuit of thermostat. (A) Temperature detector part. (B) Heater controller part. Resistance in ohm.

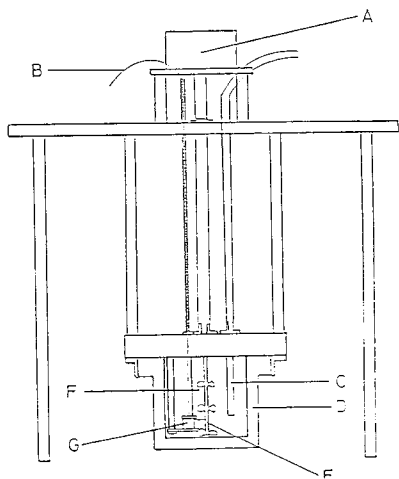


Fig. 2 Diagram of isoperibol solution calorimeter. (A) stepping motor, (B) string, (C) heater, (D) dewar vessel, (E) stirrer, (F) quartz thermometer, (G) sample holder.

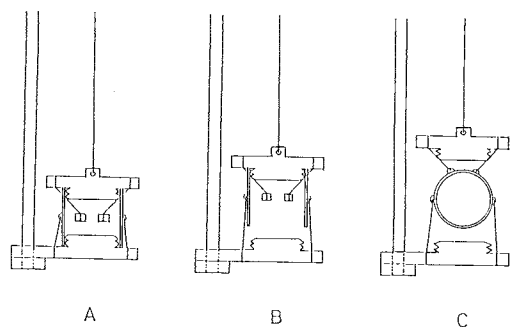


Fig. 3 Diagram of the sample holder.

れ、同時にガラス製の筒が半回転して、Fig.3Cの状態になる。この状態で筒内に存在する試料は攪拌棒の中央の羽根によって作り出された横向き水流により筒から洗い出される。種々の溶解機構が考案されているが、容器を破壊したり¹¹⁾、我々の機構と類似しているが、開栓時の発熱が大きく、また再現性の悪いものもある¹²⁾。我々の溶解機構を使用すると、溶解速度が著しく増加すると同時に開放時に生じる摩擦による温度変化は0.0001K以下で、熱量変化としては0.03 J以下に相当する。

溶解エンタルピーの評価は固体試料 n モルを溶解した時、生じる温度変化 ΔT を測定し、次にエネルギー当量 ϵ を測定するため、熱量計内のヒーターに電気エネルギー Q_{st} を加え、生じた温度変化 ΔT_{st} を求める。通常、溶解の前後に2回校正を行い、平均する。これらのデータより試料1モル当りの溶解エンタルピー ΔH_{soln} を次式より求める。

$$\Delta H_{soln} = Q_{st} \cdot \Delta T / (n \cdot \Delta T_{st}) = \epsilon \cdot \Delta T / n \quad (9)$$

ここで、 Q_{st} は校正用ヒーターの抵抗値 R 、電流 i と通電時間 t より求まる。

$$Q_{st} = i^2 R t \quad (10)$$

通常、溶解エンタルピーの測定は溶質と溶媒のモル比を1:200位にする。もし前述のモル比以外、例えば無限希釈時の ΔH_{soln} が必要な時には種々のモル比で測定し、濃度零まで外挿して求めるか、或いはモル比1:200の溶液に純溶媒を加えた時、生じる熱量変化(希釈エンタルピー)を加算して、補正することができる。

ΔT 、 ΔT_{st} の求め方については本講座Ⅱに詳しく書かれているので参照されたい¹³⁾。

測定には必ず測定誤差が付随する。 ΔH_{soln} に含まれる誤差 $\sigma_{\Delta H}$ は次式で表わされる。

$$(\sigma_{\Delta H} / \Delta H_{soln})^2 = \left(\frac{\partial(\epsilon)}{\epsilon} \right)^2 + \left(\frac{\partial(\Delta T)}{\Delta T} \right)^2 + \left(\frac{\partial n}{n} \right)^2 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial(\epsilon)}{\epsilon} \right)^2 = \left[2 \left(\frac{\partial(i)}{i} \right)^2 + \left(\frac{\partial(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{\partial(t)}{t} \right)^2 + \left(\frac{\partial(\Delta T_{st})}{\Delta T_{st}} \right)^2 \right] \quad (12)$$

ここで $\delta(\)$ はカッコ内の量に伴う誤差である。

エネルギー当量は電氣的エネルギーより求める。ヒーター電力供給電源は電圧レギュレータ IC を使用した定電圧電源と電流減衰用標準抵抗から構成されている。そのため、まず電力供給電源内の電流減衰用標準抵抗を校正する必要がある。我々の熱量計のヒーターの抵抗値は約50Ωであるので、10Ωの標準抵抗と40Ωの抵抗を直列接続し、10Ω標準抵抗の両端電圧を測定し、通電電流の値を決定すると同時に、供給電源内部の標準抵抗の両端電圧を付属のパネルメーター(DATAL, DM4100D)で読むことにより、供給電源内の標準抵抗の抵抗値を決定する。これにより実際にヒーターに通電中のパネルメーターの指示と使用レンジの標準抵抗の抵抗値から通電中の電流値を決定できる。次にこの供給電源を用いてヒーターの抵抗値を決める。まずヒーターに一定の電流を流す。この時の電流値は上述したようにパネルメーターの指示値と設定レンジの標準抵抗の値より決まる。この状態でヒーターの両端電圧を測定し、抵抗値を求める。この操作を種々の通電電流の下で行い、ヒーターの抵抗値を求めればよい。この熱量計のヒーターの抵抗値は通電電流が160 mA以下の場合、誤差は±0.01%以下で一定であった。一方、 t の誤差は0.01秒で約0.01%に相当する。また、 i の誤差は0.02%であるから、電気エネルギー Q_{st} の誤差は式(12)より0.05%と見積られる。

熱量計と恒温槽の間の熱交換がNewtonの冷却則に従うならば、加えた電気エネルギーに対する温度上昇は良い直線性が得られる。熱量計の校正のために、実際に0.008~650 Jの範囲の電気エネルギー Q_{st} を加えた時の温度上昇 ΔT を測定した結果、次式で表される。

$$\Delta T = (1.8 \pm 1.5) \times 10^{-5} + (8.0868 \pm 0.0012) \times 10^{-4} Q_{st}$$

また、通電時間を変えても上の結果に差違がないことより、この熱量計がNewtonの冷却則に従っていることがわかる。

熱量計の性能テストとして、IUPACで推奨されている化合物の一つであるKClの溶解エンタルピーを測定した。Aldrich Chemical社の99.999%のKClを420Kで乾燥し、粒子の大きさが297~250μmと125μmの2つの試料について水に対する溶解エンタルピー ΔH_{soln} の測定結果を文献値と共にTable 1に示す。これより試料の粒子の大きさによる ΔH_{soln} の依存性が認められるが、測定誤差を約0.1%とするとよい一致をしている。

Table 1 Enthalpy of solution of KCl in H₂O at 298.15 K.

	$\Delta H_{\text{soln}}(200\text{H}_2\text{O})$ kJ/mol	$\Delta H_{\text{soln}}(\infty)$ kJ/mol
this work	17.535±0.009*	17.259±0.009
	17.599±0.024**	17.214±0.024
Herington	17.550±0.040	
Kilday	17.584±0.017	17.241±0.018
Parker	17.56±0.04	17.22±0.04
Olofson	17.55±0.04	
Gunn	17.5744	
Benson	17.604±0.019	
Rychly	17.521±0.013(LKB calorimeter)	
	17.524±0.028(Calvet calorimeter)	
Weintraub	17.581±0.028	17.240±0.028(Alfa)
	17.531±0.034	17.192±0.034(Merck)
Gayer	17.5762	
Bhatnagar		17.28±0.42
Newman		17.25±0.08
Dadgar		17.14

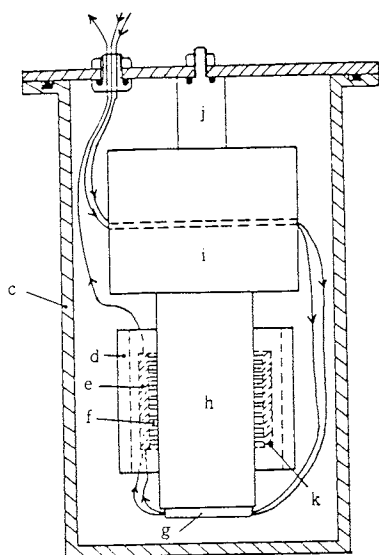
* KCl (size 297~250 μm) dried at 420K** KCl (size <125 μm) dried at 420K

比較的反応の速い測定に対しては、上述の恒温壁形熱量計が適している。しかし、遅い反応では、この形の熱量計で ΔT を測定する際、冷却曲線より ΔT を求める方法が用いられないので、熱量評価が困難である。遅い反応の場合、単位時間当りの発生熱量が微小であることが多いので、断熱形熱量計を用いるか、外部との熱交換のある双子型伝導熱量計を使用し、熱交換器へ伝導する熱量を積分する方法を用いる。その代表例としてCalvetの熱量計や天谷らの熱量計があるが、これらについては本講座 I⁽⁴⁾、II⁽³⁾または他著⁽⁵⁾を参照されたい。

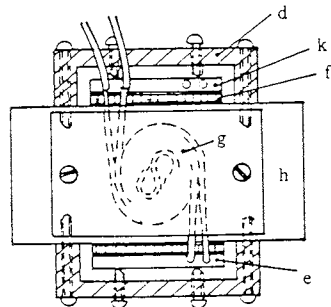
2.3 混合エンタルピー

通常、試料が液体の場合には、前節で述べたような多量の溶媒に少量の溶質を溶解するのではなく、種々の混合比で試料を混合し、その時発生する熱量変化(混合エンタルピー、希釈エンタルピー)を測定することが多い。

このような熱量変化は一般に小さいので、機械的混合によって生じる摩擦熱や、破壊熱等の補正を必要としない混合法を考える必要がある。水銀は試料の分離に古くから用いられているが、取扱いが面倒なこと、あるいは試料との反応などでだんだん使われなくなっている。また、迅速に、いつでも精度よい測定ができる方法が要求されるようになり、Batch形熱量計から滴定(希釈)形を経て、最近ではFlow形熱量計が多く用いられるようになった。以下、最近、我々の研究室で製作したFlow形熱量計について述べる⁽⁶⁾。Fig.4は我々の熱量計の概略図である。これはWadsöらの熱量計と類似の双子型伝導熱量計である。改良点は熱浴とセルの配置の部分で、



(A)



(B)

Fig. 4 Block diagram of conduction type calorimeter.

(A) side view, (B) bottom view.

c; submarine chamber (10 cm i.e. and 20 cm long), d; lid (brass block), e; mixing cell (4x4x0.4 cm), f; thermomodule (CP-1.4-127-06L, MELCOR), g; final heat exchanger, h and i; copper block (h: 3.5 kg, i: 3.4 kg), j; brass supporter (2 cm o.d.), k; reference cell.

混合セルで発生した熱変化の伝わる熱浴は直径20 mmの真鍮製支持棒を経て潜水容器のフタと熱接触している点である。

Wadsöタイプであれば混合による熱変化は熱浴の温度変化をもたらす、参照セルの温度も変ることになり、正常なデュアル動作をしない。市販のFlow形熱量計では同一試料を流すだけで出力電圧に変化が現れる。その原因として試料とチューブの側壁面の摩擦熱と考えられたが、我々の熱量計ではこの現象は生じない。したがって、熱浴に熱がたまったり、恒温槽の温度分布の不均一

さによる熱交換器と混合セルの温度差が原因と考えられる。このような熱浴の温度の安定性はベンゼン-シクロヘキサン系が吸熱過程であることを利用し、ヒーターによる熱補償法と検量線より混合エンタルピーを求める方法の二つの方式の測定結果を比較し、全く一致するかどうかからも確かめられる。

混合セルはステンレススチール管(内径: 1.0 mm, 長さ 53 cm)をうず巻状に巻き、ステンレススチールブロック製混合部と銀ロウで接続し、ウッドメタルで銅板にサンドイッチ状にはさみ込んである。チューブの長さは後述する混ざり易さの問題から、1 m 以上必要である。検量ヒーターはマンガン線(50Ω)を混合部の近くのチューブ部分に直接巻きつけてある。参照セルも同一構造であるが、試料は流さないで、電気回路的に基準点の役目を果している。試料は、セルに近い熱浴上に設けられた熱交換器を通して、混合セルに導かれる。感熱体は 127 対のサーモジュール(MELCOR, CP-1.4-127-06L)を用い、Fig. 5 に示した直流差動アンプ(自作)で増幅後、デジタルパネルメーター(DATAL, DM-4100D)で数値化し、同時にレコーダでモニターした。この増幅器の増幅率は 200~10⁶ 倍の間を段階的に変えられ、オフセット電圧の温度ドリフトおよびノイズ電圧は 0.6 μV 以下であった。

熱量計の熱当量の測定はヒーターに電流を流し、電気的に求めた。供給電源は前節で述べたものと類似であり、0.5~8×10⁻⁶ J・s⁻¹ の範囲の電気エネルギーを 0.02% 以内の精度で供給できる。上述のような増幅器と電気エネルギー供給回路を用いた場合、この熱量計の増幅器入力

換算熱感度は 1.6×10⁻¹ V・J⁻¹・s であった。エネルギー当量は一般に試料と試料を流す流速に依存するが、試料および流速を一定にすると 0.03% 以内で一定である。このことはサーモジュールの出力電圧と、モジュール両面の温度差が比例していることと関係している。

Flow 形熱量計による測定の精度を左右する要因には、試料液体を送る定速ポンプの流速の安定性と再現性がある。いくつかの市販品をテストしたが現在のところ脈流が大きく使用に適していないので、ピストンポンプを自作して使用した。このポンプはピストンとねじ切りした棒を同軸上に連結し、ナットの回転で推進する構造をしている。ナットはステッピングモーター(日本サーボ(株), KP6M2-001)の回転を 1/30 減速ギアを介して回転する。

モーターの 1 ステップ当りの流量は 3.3×10⁻⁵ cm³ で、モーターおよびギアのバックラッシュなどによる脈流は十分に小さくした。モーターの回転数は V/F コンバーター(DATEL, VFQ-IC)から、出力される発振周波数を 1/1000 に分周した信号を用いた。発振周波数は V/F コンバーターの出力を直接周波数カウンター(本多通商, MH-714)でモニターできる。流速の設定は直線的に変えられ、低速でも 5 桁の表示ができる。ポンプの流速は容量既知の毛細管付ガラス容器を満たすに必要な時間を測定する容量法と水を使った重量法で検定した。その結果、両者の一致は 0.05% 以内であり、再現性も 0.05% 以内であった。

この熱量計の性能テストのため、ベンゼン+シクロヘキサン系の混合エンタルピーを測定した結果、全濃度傾

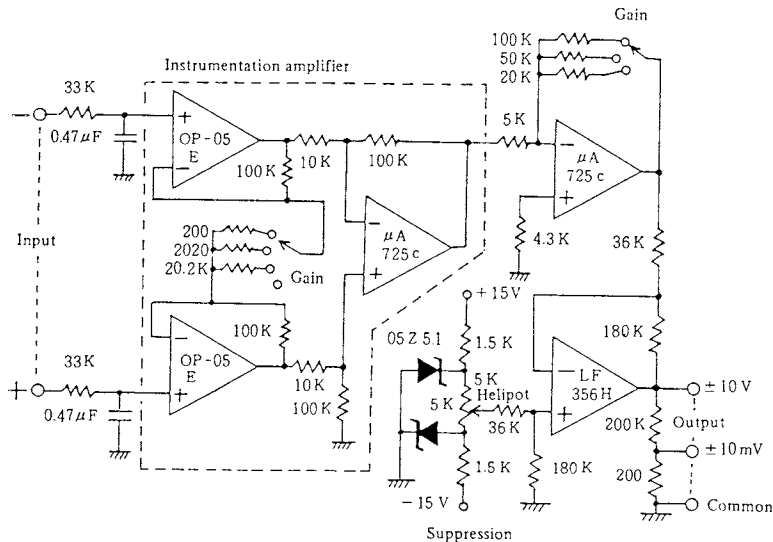


Fig. 5 Schematic diagram of differential amplifier for calorimeter. Resistance in ohm.

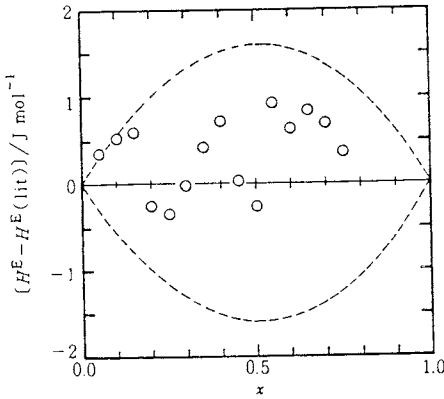


Fig. 6 Deviation from literature value¹⁹⁾ of excess enthalpy for x benzene + $(1-x)$ cyclohexane system at 298.15 K. \circ , present result. Broken lines show $\pm 0.2\%$ deviation.

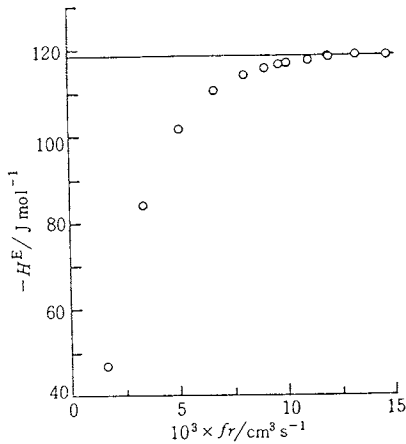


Fig. 7 Dependence of excess enthalpy on total flow rate, f_T . H^E , for x toluene + $(1-x)$ chlorobenzene system at $x=0.4888$. Solid line, our previous result.

域にわたり、文献値と $\pm 0.2\%$ 以内で一致する (Fig. 6 参照)。

Flow形熱量計を用いる際、注意しなければならないのは、混合系が必ずしも混ざり易いものとは限らないことである。一般に①粘性の高い系、②密度差の大きな系、③相分離を起しやすい状態の系は混ざりにくい。例えば、③の場合、セル内で相分離しているかどうか直接確かめられない。また、①、②の場合、同一の混合比で全流速を変化させて測定値が一致するかどうか調べる必要がある (Fig. 7 参照)。

Flow形熱量計の難点は比較的多量の試料を必要とすることである。したがって貴重な試料の場合にはBatch

形を用いることになる。Batch形熱量計でも熟練者が測定すると同等位の精度で測定は可能である。

Flow形熱量計は液液混合だけでなく、熱量計を工夫すれば気気混合や気液混合にも使用できる¹⁷⁾。また、最近高圧下での混合エンタルピーの測定をFlow形熱量計で行っている¹⁸⁾。

2.4 溶液の熱容量測定用熱量計

溶液の熱力学的性質を調べるために、Gibbsエネルギー(化学ポテンシャル)やその温度および圧力依存性であるエンタルピーや体積についての知見を得る必要があり、蒸気圧、混合エンタルピー、過剰体積などの測定が行われてきた。最近の技術的な進歩により、上述の熱力学量以外にGibbsエネルギーの二次導関数である熱容量や圧縮率などの測定も行われるようになった。これらの熱力学量は溶液状態と密接に関係がある。特に熱容量はエントロピーと直接結びつけられるだけに重要な量である。

熱容量には定圧過程と定積過程の二つの量があるが、実験的に求め易いのは前者である。溶液の定圧熱容量 C_p やその過剰量である過剰(定圧)熱容量 C_p^E を測定する方法には、①断熱形熱量計で溶液の熱容量を直接測定する方法、②混合エンタルピー H^E の温度依存性を測定し、 $C_p^E = (\partial H^E / \partial T)_p$ を求める方法、③Flow形熱量計を用いて液体に対する相対熱容量 $\Delta C_p / V$ を測定し、モル過剰熱容量 C_p^E を求める方法がある。①の方法は精度の高い C_p を求めるのには良いが、桁落ちのため精度の高い C_p^E の評価は困難である。②の方法は H^E に対して C_p^E が大体1%以下であり、大きく温度変化しなければ精度がよくなる。また、 C_p^E に温度依存性があれば大きな測定誤差をまねく恐れがある。③の方法は参照液体に対する試料液体の単位当りの熱容量の微小な差を精密に決定できるので、 C_p^E を精度よく求めることができる。

PickerによってFlow形熱量計が製作されて以来¹⁹⁾、急速に溶液の熱容量のデータが増加している^{20~22)}。しかし、この熱量計にはいくつかの問題点、特に熱損失の評価に問題がある。また、得られたデータも測定者によりかなりのバラツキがある。最近、我々の研究室では次の二つの目的のために、③の方法を改良した熱量計を製作した。即ち、①溶液のモル過剰熱容量 C_p^E を正確かつ精密に測定する。②液体のモル熱容量 C_p を標準液体(例えば、他の方法で正確に求められた水またはヘプタンなど)に対する相対値として、正確に測定する。以下、この熱量計について述べる。

Fig. 8は熱量計の原理図である。参照セル(R)を流れる液体と試料セル(S)を流れる液体とはDelay loopを設けることにより、異なった液体を同じ流速で流すことができる。最初、(R)、(S)の両セルに参照液体を流し、

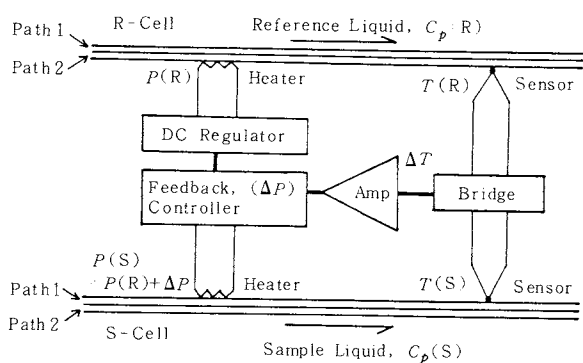


Fig. 8 Schematic diagram of flow calorimeter for measuring heat capacity of liquids.

ヒーターで温度を1K上昇させる。次に、試料液体を流し、(S)セルには試料液体、(R)セルには参照液体が流れた状態で両セルの温度差をブリッジ回路によって検出し、それを零にするように(S)セルのヒーターをフィードバック制御する。これにより、二つのセルを流れる液体の熱容量の比をヒーター電力の比として検出できる。原理は簡単であるが、実際にセルの温度差を正確に検出し、両ヒーターを精密に制御したり、ヒーター電力のうちの C_p による寄与だけを評価することは非常にむづかしい。この種のノウハウは文献には記述されることは少なく、原理が単純なだけ初心者にとって大きな障害になる。

Fig. 9は我々の研究室の熱量計である。ヒーターと温

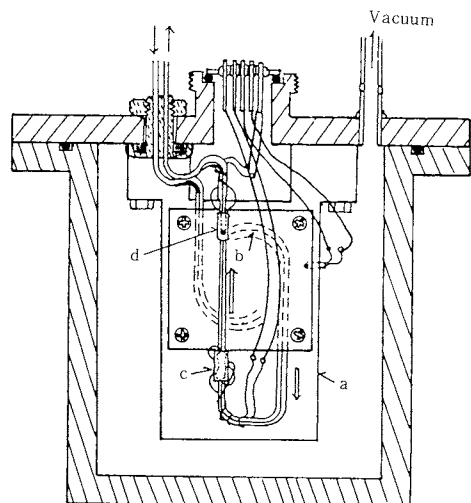


Fig. 9 Schematic diagram of calorimetric unit.
a; brass block, b; heat exchanger (25 cm long coiled stainless steel tube), c; heater, d; thermister.

度センサ(サーミスタ)は温度を均一にするために、5 cm 程間隔をあけた。この熱量計は液体の流れる流路が二つあり、温度差を小さくするために、ステンレススチールチューブ(内径 1.0 mm)は平らに押しつぶされた形状になっている。温度の検出回路の概略図を Fig. 10 に示す。検出分解能はブリッジ供給電圧を 5 V とすると、 $\Delta V/\Delta T = 50 \text{ mV K}^{-1}$ であり、差動増幅器の入力換算ノイズ、温度ドリフトが $0.5 \mu\text{V}$ のとき、分解能は計算上 $1 \times 10^{-5} \text{ K}$ となる。しかし恒温槽の温度制御は $\pm 3 \times 10^{-4} \text{ K}$ 程度であり、実際の感度はやや低下していると思われる。

試料液体を送るポンプは溶液濃度の精度、熱損失補正の精度に大きく影響を与えるので、正確で安定でなければならない。用いたポンプは前節で述べたピストンポンプと類似のもので、流速の再現性は 0.06% であり、脈流は全くない。

Fig. 11 は 2 台のポンプと Delay loop と混合部を組合せ、種々の用途に応じた流し方を示している。

i) Delay loop 法による C_p/V の評価

Picker の熱量計と同じ接続法で、(R)、(S)セルに加えられた電氣的仕事 P は次式で表される。

$$P(R) = (C_{p,1}/V_1) \Delta T(R) f_r(R) + H_L(R) \Delta T \quad (13)$$

$$P(S) = (C_{p,2}/V_2) \Delta T(S) f_r(S) + H_L(S) \Delta T \quad (14)$$

ここで $C_{p,i}/V_i$ は単位体積当りの熱容量、 ΔT はセルの上昇温度、 $f_r(i)$ は (i) セルの流速、 $H_L(i)$ は上昇温度当りの熱損失である。熱損失は温度に比例している。このモードでは $\Delta T(R) = \Delta T(S)$ であるが、2 液体の界面で生じる“境界効果”のため、 $f_r(R)$ と $f_r(S)$ は一致しないとされている²⁰⁾。上式より次式のようになる。

$$\frac{C_{p,2}/V_2 \cdot f_r(S)}{C_{p,1}/V_1 \cdot f_r(R)} = \left\{ \frac{\Delta P - \Delta H_L}{P(R) - H_L(R)} + 1 \right\} = \Gamma(1 \rightarrow 2) \quad (15)$$

ここで $\Delta P = P(S) - P(R)$ 、 $\Delta H_L = H_L(S) - H_L(R)$ である。この境界効果を除くため、液体 1, 2 を入れかえた測定を行う。液体を入れ換えても $f_r(S)/f_r(R)$ の比は変わらないとすれば

$$\frac{C_{p,2}/V_2}{C_{p,1}/V_1} = \{ \Gamma(1 \rightarrow 2) / \Gamma(2 \rightarrow 1) \}^{1/2} \quad (16)$$

ここで、 $\Gamma(i \rightarrow j)$ は液体 i を (R) セルに、 j を (S) セルに流した際の式 (15) の 2 番目の計算によって与えられる量である。 ΔH_L を ΔP に対して十分な精度で評価できないのがこの方法の問題点である。

Fig. 11 a は熱損失を検定する方法である。2 台のポン

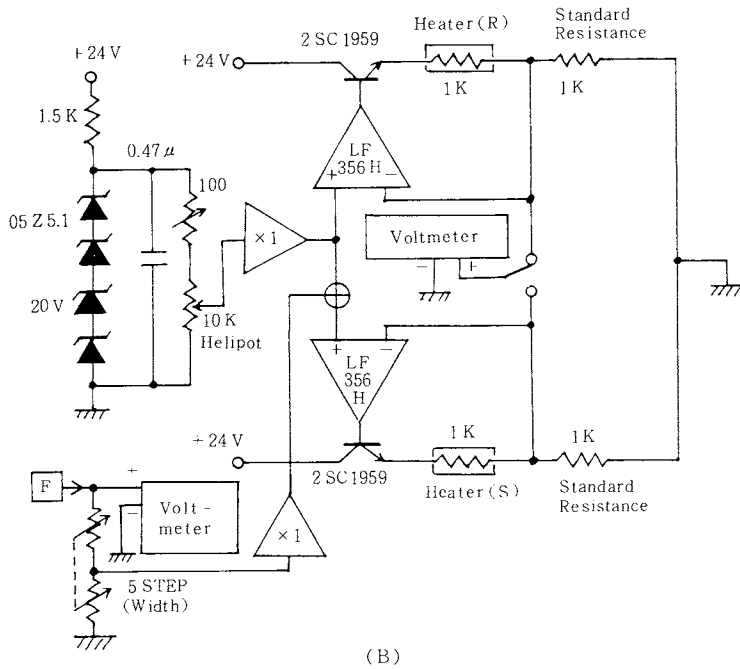
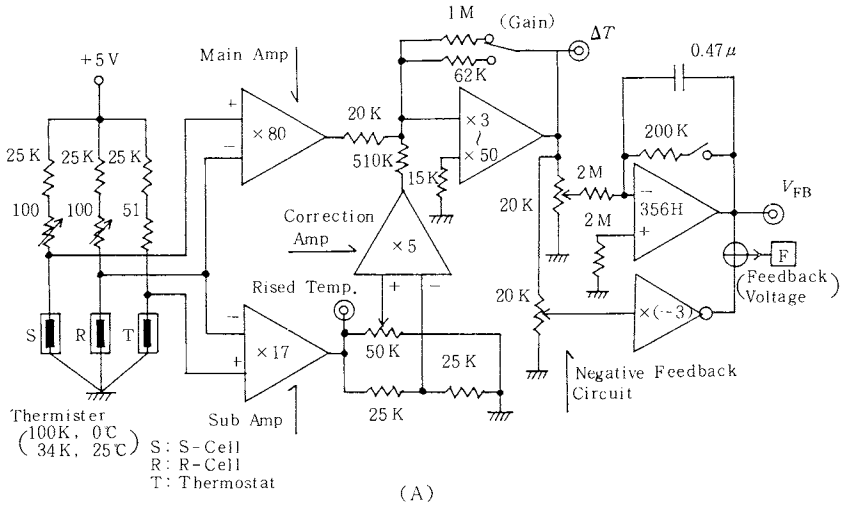


Fig. 10 Schematic diagram of (A) temperature detector and (B) heater controller. Resistance in ohm.

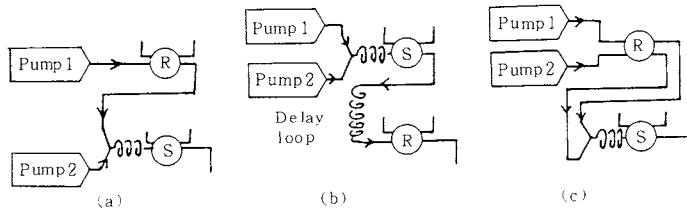


Fig. 11 Schematic diagram of flow system. S and R denote sample and reference cells, respectively. (a) mode for calibration of heat loss, (b) delay mode (Picker's normal mode), (c) direct mixing mode.

プに同一試料を入れ、Pump 1 は一定の流速で流し、Pump 2 を変化させる。Pump 2 の流速変化に対する ΔP の変化は熱容量のみの寄与による有効熱量と仮定すると次式より熱損失 $H_L(S)$ が求まる。

$$H_L(S) \cdot \Delta T(S) = P(S) - \frac{d(\Delta P)}{d(f_r)} \cdot f_r(S)$$

しかし、熱損失に流速依存性がある場合、 $d(\Delta P)/d(f_r)$ は有効熱量と熱損失の流速依存性の和となる。したがって、水やヘプタンなど信頼できる文献値を用いて、熱損失の流速依存性を $d(\Delta P)/d(f_r)$ の関数として表して、有効熱量の補正を行う必要がある。

Delay loop 法を用いた測定結果を Table 2 に示す。Table 2 の第二欄の値はヘプタンを標準液体としたときの n -アルコールの測定値である。第三欄はヘプタンを標準として測定した n -プロパノールの測定値を標準にした時の各アルコールの測定値である。一方、第四、第五欄はそれぞれ、Kalinowska の n -プロパノールの値および Stimson の水の値を標準にした時のアルコールの測定値である。この結果、 C_p/V を正確に決定するためには、試料の C_p/V に近い値をもつ液体を参照液体にする必要がある。しかし、参照液体の値以上の確度で測定することは原理的に不可能であることは当然である。

この方法で測定する際の注意として次の 2 点が考えられる。①前に述べた“境界効果”を小さくするためには、参照液体と試料のなじみがよい必要がある。② C_p^E や部分モル熱容量を測定する場合、溶液の濃度を順次変える方法が用いられるが、累積誤差の評価や、 C_p の分解能以上に C_p^E の有効数字を取っていないかどうか吟味する必要がある。

ii) 直接混合法による C_p^E の評価

Fig. 11 c において参照セル (R) に成分 1 と 2 を単位時間当たり n_1 および n_2 モル流す時、次式が成立する。

$$P(R) = (n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}) \Delta T + H_L(S) - DH(R) \quad (17)$$

混合によりモル量は変化しないので、試料セル (S) では

次式となる。

$$P(S) = (n_1 + n_2) C_{p,s} \Delta T + H_L(S) \quad (18)$$

ここで、 $C_{p,s}$ は溶液のモル熱容量、 $H_L(S)$ は (S) セルの熱損失、 $DH(R)$ は (R) セルの熱損失の (S) セルに対する減少分である。 $H_L(S)$ 、 $DH(R)$ は純成分の値から次式で近似する。

$$H_L(S) = \{\phi_1 H_L(1) + (1 - \phi_1) H_L(2)\} \Delta T \quad (19)$$

$$DH(R) = \{\phi_1 R(HL)_1 + (1 - \phi_1) R(HL)_2\} P(R) \quad (20)$$

ここで、 ϕ_i は溶液の体積分率、 $H_L(i)$ は成分 i の $\Delta T = 1$ K 当りの熱損失、 $R(HL)_i$ は両方のポンプに成分 i をセットして、流速比(体積分率) ϕ_i で流した時の (R) セルの (S) セルに対する熱損失の減少 ΔP を $P(R)$ で割った量である。全流速を一定に保つと $H_L(S)$ は ΔT に、 $DH(R)$ は $P(R)$ に比例する。(R) セルは 2 本の流路を使うので、セルの温度分布は流速比に依って熱損失は (S) セルより少なくなる。これはセルの温度分布が小さくなるためであるが、 C_p^E を測定する時には、この減少分を測定することが困難である。したがってあらかじめ、純成分同士を同じ混合比で流した時の $R(HL)_i$ により近似する。ここで両セルを等価とみなしているため、 $\phi_1 = 0$ および 1 では $DH(R)$ は零になる。そのため、 $DH(R)$ のヒーター熱量への寄与は C_p^E によるものと同様に現れる。この項の存在は直接混合法の問題点の一つである。

C_p^E は式 (17)(18) より次式で表される。

$$\frac{C_p^E}{C_p(R)} = \frac{\Delta P - DH(R)}{P(R) - H_L(S) + DH(R)} \quad (21)$$

ここで、 $C_p(R) = x_1 C_{p,1} + x_2 C_{p,2}$ 、 $C_p^E = C_{p,s} - C_p(R)$ である。

この方法では、(S) セルを流れる溶液を均一にするために混合部を少なくとも 1 m 以上にしなければならない。

この方法を用いて、 C_p^E を測定した結果を Fig. 12, 13 に示す。 C_p^E の測定結果は最初に述べたように文献値同士の一致はあまりよくないので、この方法が正しいかどうかの目安が現在ない。しかし、Picker の熱量計を用

Table 2 C_p/V estimated against different standards.

Liquids	Standard C_p/V			
	Heptane 1.52403 ^{b)}	1-Propanol 1.91025 ^{a)}	1.91120 ^{b)}	Water 4.1672 ^{c)}
Methanol	1.96856	1.96970	1.97068	—
Ethanol	1.91411	1.91386	1.91481	1.90116
1-Propanol	1.91025 ^{a)}	(a)	(1.91120) ^{b)}	—
1-Butanol	1.92439	1.92437	1.92532	—

a): our experimental result estimated against heptane

b): Kalinowska²³⁾

c): Stimson²⁴⁾

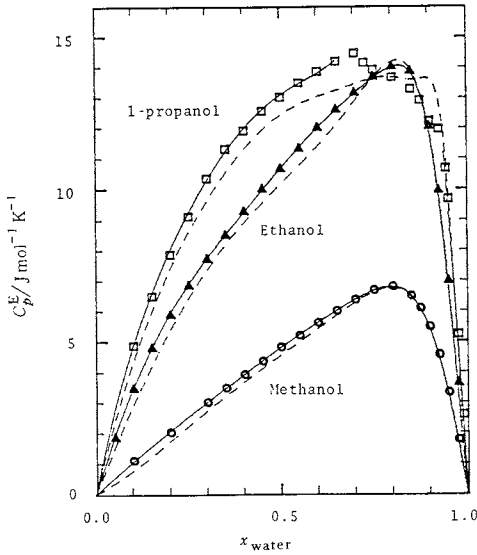


Fig. 12 Molar excess heat capacities for water + n-alcohol systems at 298.15 K. Marks and solid lines are our experimental results. Broken lines are results by Kiyohara et al.

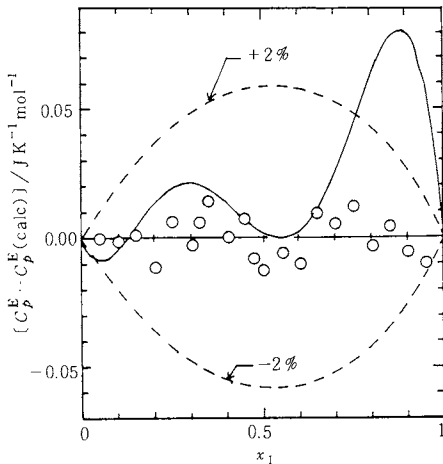


Fig. 13 Deviation from values calculated by the least-squares method of excess heat capacity for x_1 benzene + $(1-x_1)$ cyclohexane system at 298.15 K. ○: Present result, Solid line is Tanaka's result. Broken lines indicate $\pm 2\%$ deviation.

いた結果と良い一致を示している。水+1-プロパノール系でやや一致がよくないが、溶液の状態が混合の時間に依存していることや熱損失の評価法の相違による事などが原因になっているかも知れない。

我々の熱量計の測定精度は $C_p^E/C_p \approx 0.01$ 位の溶液に

対して、 C_p^E の 1% 以内である。これは温度検出回路やポンプの安定性によって決定される。より高い精度を要求される場合には、これらの安定性を向上させる必要がある。

また、この種の熱量計を使用する際、記録計でモニターしているフィードバック電圧の安定性だけでなく、両セルの温度差もモニターする必要がある。Fig. 10 (A) に ΔT 端子を示した。

3. おわりに

本講座 2 回に分けて溶液カロリメトリーについて述べてきた。一口に溶液といっても種々の溶液が考えられる。ここでは非電解質二成分溶液に限定した。前回は理論的な取扱について述べ、今回は実験装置について述べた。理論的な取扱の部では紙数も限られている関係上、やや表面的な記述になったきらいがある。興味のある方々はじっくり専門書を読み、理解を深めていただきたい。実験装置の部では我々の研究室で製作・使用しているものばかり述べ、少し独善的過ぎたかも知れないが文献にはあまり記載されていない点もあり、これからこの方面の研究を考えられている方の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953), W. W. Wood, F. R. Parker, *J. Chem. Phys.* **27**, 270 (1957).
- 2) 例えば、J. C. Owicki, H. A. Scheraga, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7413 (1977).
- 3) L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- 4) S. Okazaki, K. Nakanishi, H. Touhara, Y. Adachi, *J. Chem. Phys.* **71**, 2421 (1979), H. Narusawa, K. Nakanishi, *J. Chem. Phys.* **73**, 4066 (1980), K. Nakanishi, S. Okazaki, K. Ikari, H. Touhara, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 428 (1981), K. Nakanishi, S. Okazaki, K. Ikari, T. Higuchi, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **76**, 629 (1982), S. Okazaki, K. Nakanishi, H. Touhara, *J. Chem. Phys.* **78**, 454 (1983), Y. Kataoka, H. Hamada, S. Nose, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **77**, 5699 (1982), K. Okazaki, S. Nose, Y. Kataoka, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **75**, 5864 (1981), Y. Kataoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **57**, 1522 (1984), Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.* **80**, 4470 (1984).
- 5) H. Hirobe, *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, **1**, 155 (1925).
- 6) K. Amaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **34**, 1271 (1961).
- 7) 例えば、J. A. Larkin, M. L. McGlashan, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3425 (1961), I. Brown,

- W. Fock, *Aust. J. Chem.* **8**, 361 (1953), G. H. Cheesman, A. M. B. Whitaker, *Proc. Roy. Soc.* **A212**, 406 (1952).
- 8) 例えば, C. G. Savini, D. R. Winterhalter, L. H. Kovach, H. C. Van Ness, *J. Chem. Eng. Data* **11**, 40 (1966), S. Murakami, G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 559 (1969), R. H. Stokes, K. N. Marsh, R. P. Tomlins, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 221 (1969).
- 9) 例えば, P. Monk, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1842 (1968), P. R. Stoesser, S. J. Gill, *Rev. Sci. Instr.* **38**, 422 (1967), R. Tanaka, P. J. Darcy, G. C. Benson, *Thermochim. Acta* **11**, 163 (1975), M. L. McGlashan, H. F. Stoeckli, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 589 (1969), J. M. Sturtvant, P. A. Lyons, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 201 (1969), P. Picker, P. A. Leduc, P. R. Philip, J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 469 (1969).
- 10) 西村 久, 村上幸夫, 熱測定, 投稿予定.
- 11) 例えば, S. Sunner, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* **13**, 97 (1959).
- 12) E. J. Prosen, M. V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **77A**, 179 (1959).
- 13) 崎山 稔, 熱測定, **10**, 76 (1983).
- 14) 崎山 稔, 熱測定, **10**, 22 (1983).
- 15) 例えば, 日本化学会編, “新実験化学講座2, 基礎技術1, 熱, 圧力”, 丸善(1977).
- 16) 小川英生, 村上幸夫, 熱測定, **12**, 163 (1985).
- 17) C. J. Wormald, K. L. Lewis, S. Mosedale, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 27, 121, 221 (1977), S. J. Gill, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 905 (1982).
- 18) J. J. Christensen, R. M. Izatt, D. J. Eatough, L. D. Hansen, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 25 (1978), A. Heintz, R. N. Lichtenhalter, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **81**, 921 (1977).
- 19) R. Tanaka, P. J. D'arcy, G. C. Benson, *Thermochim. Acta* **11**, 163 (1975).
- 20) P. Picker, P. A. Leduc, P. R. Philip, J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 631 (1971).
- 21) J.-L. Fortier, G. C. Benson, P. Picker, *J. Chem. Thermodyn.* **8**, 289 (1976).
- 22) R. Tanaka, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 259 (1982).
- 23) B. Kalinowska, J. Jedlińska, W. Wóycicki, J. Stecki, *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 891 (1980).
- 24) H. F. Stimson, *Am. J. Phys.* **23**, 614 (1955).
- 25) G. C. Benson, P. J. D'arcy, O. Kiyohara, *J. Solution Chem.* **9**, 931 (1980).

熱測定の進歩 第3巻

(熱・温度測定と熱分析 1985)

編集：日本熱測定学会

発行：(株)科学技術社

B 5 判 110頁 4,000円(送料300円)

〒113 東京都文京区湯島1-5-31
第一金森ビル Tel. 03-815-8163

目次

1. acカロリメトリーの最近の進歩……………(名大工) 八田 一 郎…… 1
2. 二成分溶液の体積変化……………(阪市大理) 村上幸夫, 田村勝利……13
3. 分析化学における熱測定……………(お茶の水大理) 藤 枝 修 子……27
4. 複合酸化物の等温分解平衡に及ぼす酸素分圧の効果
……………(東工大工材研) 中 村 哲 朗……39
5. 土壤微生物活性の熱測定による評価……………(農業環境技術研) 金 野 隆 光……55
6. 温度測定法の新動向……………(化技研) 天 谷 和 夫……67
7. 蓄熱技術の進歩と熱測定……………(電総研) 神 本 正 行……75
- 付. 熱測定関連機器資料…………… S 2 ~ S 19