

初心者のためのカロリメトリー

XII. 高温カロリメトリー — 混合熱測定を中心として —

脇 原 将 孝*

1. はじめに

世の中の材料指向と相まって高温での単体や化合物の熱物性値を精度良く把握するため高温カロリメトリーの重要性が徐々に認識されている。カロリメトリーは測定物質の熱力学的な状態が変化するプロセスでの内部エネルギーやエンタルピーの変化を、測定系の熱エネルギーの変化として捉える方法であり、その測定のために各種の熱量計が使用される。カロリメトリー¹⁾や熱量計の詳細については過去にこの講座^{1~3)}や成書⁴⁾で記述されている。そこで本講座では問題を高温に限定し、初心者でも比較的簡単に組み立てや操作が行える伝導形熱量計の使用法を述べた後、とくに混合熱測定を中心として測定データから生成熱、融解熱、相転移熱などがどのようにして得られるかについて詳述する。

2. 高温熱量計

高温熱量計には伝導形熱量計や断熱形熱量計などがある。高温での混合熱や溶解熱の測定には伝導形熱量計が適しているように思われる。理由としては、これらの熱測定では比較的反応が遅いため単位時間当りの熱量変化が微小であり一定時間内での積分量として算出する方法が好都合であること、反応過程に外部から操作を加えることがある(後述)こと、また高温では輻射により熱が散逸する影響を解消できること、組み立てや運転が比較的容易であることなどがあげられる。

2.1 伝導形熱量計の原理

伝導形熱量計では熱容量の大きな恒温体(材質: アルミニウム, ステンレスチール, ニッケル, インコネル, アルミナ, 炭化ケイ素など)と中心部のセルおよびそれらの連絡するサーモパイルからなっている。恒温体を長時間にわたり高温の

一定温度に保持することは困難で、微小な周期的温度変動を引き起こし易い。このためサーモパイル端子からの安定な基線が得られにくい。温度の微小な周期的変動を消去するためセル部およびサーモパイル部を左右対称に一对一配置した双子伝導形熱量計が使用される。これは Calvet タイプとして知られ、Kleppa⁵⁾が1960年に数百度Cまで使用可能なものを製作して以来、多方面で使用されるようになりセトラム社(仏)などからも高温型の

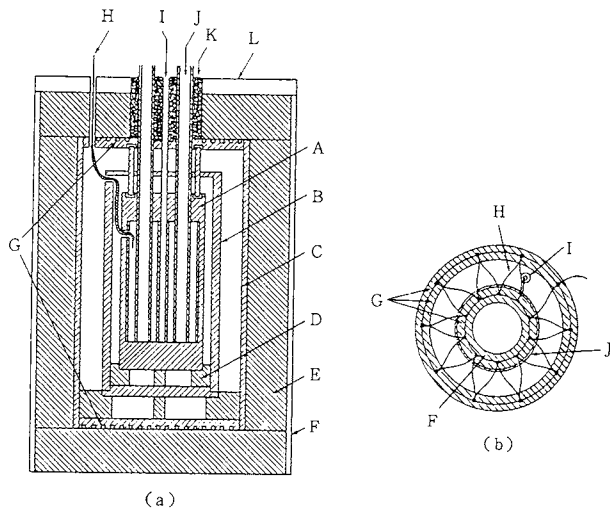


Fig. 1 (a) Assembly diagram of high temperature twin-conduction-type calorimeter (overall dimensions; $h=80$ cm; $d=65$ cm). A, Inconel block; B, temperature homogenizing shield; C, furnace shell; D, ceramic support; E, cast refractory insulation; F, side water jacket; G, grooves for top and bottom heater wires; H, typical thermopile lead wire; I, central well for precision thermocouple; J, ceramic tube sample chamber; K, ceramic wool; L, top water jacket. (b) F, ceramic tube sample chamber; G, ceramic thermopile supports; H, typical thermopile wire; I, ceramic beads; J, steel retaining ring.

* 東京工業大学工学部: 東京都目黒区大岡山 2-12-1
〒152

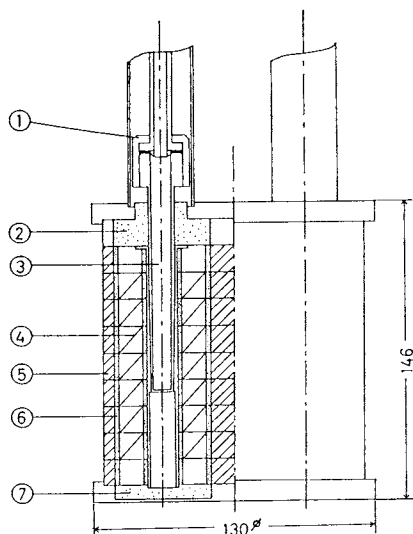


Fig. 2 Center part of a high temperature twin-conduction-type calorimeter. 1, Stainless connector; 2, zirconia block; 3, stainless cell; 4, Platinel thermopile; 5, temperature homogenizing shield; 6, alumina ring; 7, zirconia block.

ものが市販されている。Fig. 1 (a) に双子伝導形熱量計の全体図の例⁶⁾を、またそのサーモパイル部の配置の様子を Fig. 1 (b) に示す。Kleppa ら⁷⁾は最近ではさらに ~1500 K まで使用可能な双子伝導形熱量計を製作し研究を進めている。筆者等の研究室で自作した 1000 K まで使用可能な双子伝導形熱量計の中心部を Fig. 2 に示す。サーモパイルはスラブ 1 段につき 8+8 対配置されそれが 8 段重ねになっているため全部で片側 64+64 対からなっている。左右で正負極が互いに相殺するように接続され、理想的には熱変化にともなう起電力変化のみに感応することになる。サーモパイルはまた試料容器と恒温体との間の熱伝達経路でもあり、反応後はできるだけすみやかにセル部と恒温体の温度が等しくなることが望ましい。サーモパイル端子は高インピーダンスマイクロボルトメータへ接続した後レコーダーやパーソナルコンピュータ(筆者らの研究室では NEC 9801 F2)へ接続しデータの解析がなされる。伝導形熱量計による未知熱量を知る方法は以下のようである。

試料容器内で発生した熱が熱伝導体を通して恒温体に流れる場合の試料容器と恒温体との温度差を ΔT とすれば、単位時間における熱変化 q と ΔT の間には次のような Tian の式が成立する。

$$q = H \cdot d(\Delta T)/dt + \sigma \Delta T \quad (1)$$

ここで H は試料容器側の実効熱容量、 σ は熱伝導体の熱

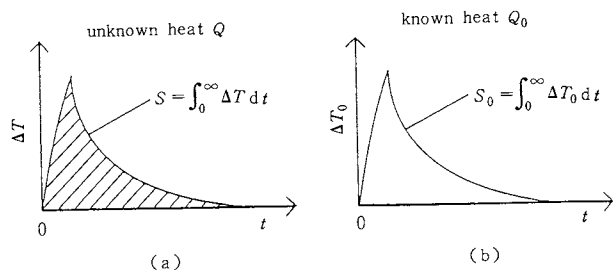


Fig. 3 Schematic drawing of output potential difference vs. time curves from a conduction-type calorimeter.

伝達係数、 t は時間を示す。時間 t までの熱量変化 Q_t は (1) 式を積分し、

$$Q_t = \int_0^t q dt = H(\Delta T)_0 + \sigma \int_0^t \Delta T dt \quad (2)$$

となる。全熱量変化 Q は反応開始時点から反応が終了し、熱移動がなくなるまで、則ち $t=0$ から $t=\infty$ までと考えると (2) 式は次のようになる。

$$Q = H(\Delta H)_0 + \sigma \int_0^\infty \Delta T dt \quad (3)$$

ここで ΔT は $t=0$ 、および $t=\infty$ でともに零になるので (3) 式は次のように簡単になる。

$$Q = \sigma \int_0^\infty \Delta T dt \quad (4)$$

Fig. 3 (a) は理想的な ΔT vs. t の曲線で、斜線部の面積 S は $\int_0^\infty \Delta T dt$ に相当する。したがって一定温度では S は Q に比例する。また既知熱量 Q_0 に対する面積を S_0 (Fig. 3 (b)) とすれば、

$$Q_0 = \sigma \int_0^\infty \Delta T_0 dt, \quad S_0 = \int_0^\infty \Delta T_0 dt$$

より、

$$Q/Q_0 = S/S_0, \quad \therefore Q = (S/S_0) Q_0 \quad (5)$$

から未知熱量が求められる。既知熱量を測定する場合、純粋な白金、金あるいは銅のチップを常温から熱量計中へ落下させ熱化学データより既知熱量と面積を対応させる (例えば白金の場合、Kelley⁹⁾ のデータ、 $H_T - H_{298} = 5.81T + 0.63 \times 10^{-8} T^2 - 0.06 \times 10^5 T^{-1} - 1768$ (cal ; $1 \text{ cal}_{th} = 4.184 \text{ J}$)。伝導形熱量計では全熱変化は ΔT の時間積分に比例し、熱流が伝導によるものか輻射によるものかにはよらないことになる。現実の系では熱抵抗が温度に依存するため比例定数 σ は温度の関数となる。

2.2 ヒートピックアップによる補正

白金、金あるいは銅などの純粋金属チップの落下によるエンタルピー (銅の場合は表面の酸化を防ぐため不活性気体中で行う必要がある) を算出する際、金属チップが熱量感応部へ落下するまでの間に囲りから熱を吸収

し、わずかに温度が上昇することによる Q_0 への補正が必要となる。即ち Fig. 3 (b) での S_0 はみかけの面積で真の面積はそれよりやや大きいはずである。この補正のためには直径の異なる細い円柱状の銅線を落下して算出する Kleppa ら¹⁰⁾の方法や表面積の異なる白金チップを落下させ単位白金量のエンタルピー変化を無限固体へ外挿する方法もあるが、筆者らの研究室では次のように行っている¹¹⁾。

いまヒートピッキングによる効果(割合)を α とすると、次のようになる。

$$\alpha = (Q_{\text{obs}} - Q_0) / Q_0 \quad (6)$$

但し Q_{obs} は観測された熱であり、ピーク面積 s_0 に比例するので、

$$Q_{\text{obs}} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \beta s_0 \quad (7)$$

となる。但し T_1 は金属チップが熱量計の熱量感応部に到達したときの温度、 β は比例定数である。ヒートピッキングが金属チップの表面積 A に比例する(比例定数 α)と仮定すれば(6)、(7)式より、

$$(s_0 / Q_0) = (\alpha / \beta) A + 1 / \beta \quad (8)$$

が得られる。 s_0 / Q_0 に対し A をプロットし、グラフの切片より β を求めて(5)式の S_0 の値を補正する。この補正がどの程度になるかは熱量計の形状や設定温度によるので一概には言えないが、筆者の経験からすれば約 1 ~ 数% 程度である。

3. 混合熱測定

3.1 液体-液体混合熱測定

高温における液体-液体混合熱の測定はそのほとんどが熔融塩の混合熱測定ともいえる。この際各成分液体の蒸気圧が熱量計温度において余り大きくないことが望まれる。各種の硝酸塩¹²⁾、水酸化物¹³⁾、塩化物¹⁴⁾などの混合熱測定については Kleppa らにより精力的に進められてきた。ここではアルカリ金属フッ化物(AF)とフッ化亜鉛(ZnF_2)について筆者が Kleppa 研で行った混合熱測定¹⁵⁾を例にとり、実験上の問題点や結果の解析などについて記述する。

熔融塩の混合熱を測定する際、最も困難な問題の一つに容器の選択がある。多くの場合アルミナは各種の塩と反応するため好ましくない。そのため金、白金、パラジウム、20% Pd-80% Au 合金、グラファイト、窒化ホウ素などが用いられる。AF-ZnF₂ 系では Fig. 4 に示すような 2 種の容器¹⁶⁾が用いられる。実験の容易さからすればグラファイトが優れている。KF はグラファイトと反応するため KF-ZnF₂ 系では白金容器 (Fig. 4 左側) を用いた。二種の液体が熱量計中で熱平衡に達したとき

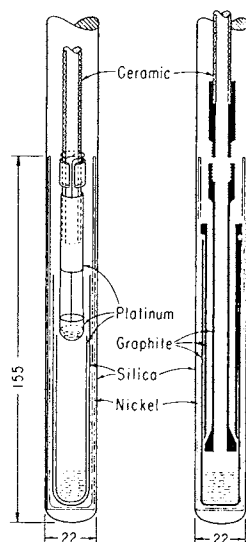


Fig. 4 Schematic diagram of experimental arrangements used for calorimetric measurements of heat of mixing.

Fig. 4 の上部容器を底部へ移動させ二種の液体を混合する。測定試料の混合時の全モル数は 0.03 ~ 0.2 モル程度であり、混合比により上部と下部の試料の組み合わせを変えたり(上部容器にセットできる試料量は底部容器のそれに比し小さいため)、前回使用した混合液にさらにどちらかの成分液体を加え、混合系全範囲にわたる混合熱を測定する。1232 K (LiF-ZnF₂, KF-ZnF₂ 系), 1279 K (NaF-ZnF₂ 系)および 1325 K (KF-ZnF₂ 系)で得られた混合熱 ΔH^M の結果を Fig. 5 (a) に示す。これらを相互作用パラメーター $\lambda_M = \Delta H^M / N_1 N_2$ ¹⁷⁾ (N_1, N_2 : モル分率)と ZnF₂ のモル分率でプロットしたのが Fig. 5 (b) である。図から明らかなように KF-ZnF₂ 系では $N_1 \approx N_2 = 0.5$ 付近に不連続があり、これは混合熔融塩中に ZnF₃⁻ イオンの存在を示唆している。またこの研究において固体の KZnF₃ (ペロブスカイト構造)を合成し、投下法により融解熱 (m. p. 1140 K) を測定した。その方法は白金容器に粉末 KZnF₃ を入れ、常温から融点以下の任意の一定温度 1131 K の熱量計中へ投下し ΔH (1131) を求める。次に融点以上の任意の一定温度 1158 K および 1212 K の熱量計中へ同様に投下し ΔH (1158) および ΔH (1212) を求める。以上の結果から KZnF₃ の融解熱は次のようにして得られる。

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fusion}} &= \Delta H(1158) - \Delta H(1131) - \bar{C}_p [1158 - 1131] \\ &= 16.64 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4.184 \text{ J}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{但し } \bar{C}_p &= (\Delta H(1212) - \Delta H(1158)) / (1212 - 1158) \\ &= 37.4 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

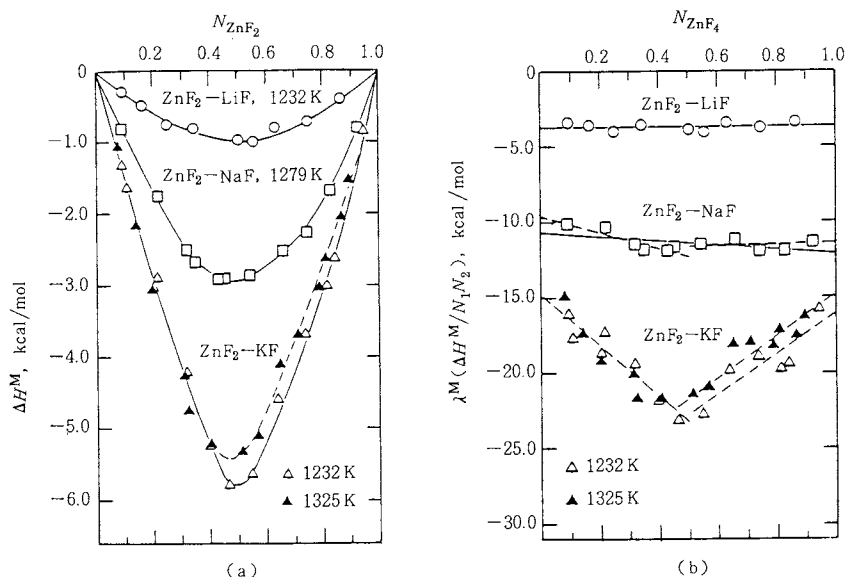
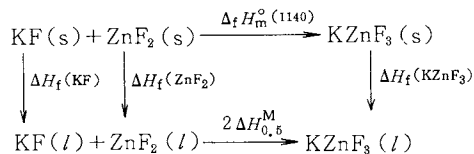


Fig. 5 (a) Integral enthalpies of mixing in the liquid mixtures of zinc fluoride with lithium, sodium, and potassium fluoride at indicated temperatures. (b) Enthalpy interaction parameters in the liquid mixtures.

この場合融点付近では液体と固体の比熱が近似的に等しいと仮定している。同様にして ZnF_2 の融解熱 (m. p. 1220 K) $\Delta H_{\text{fusion}}(\text{ZnF}_2)$ も $9.54 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求められた。各成分の融解熱と $N_2 = 0.5$ での混合熱 $\Delta H_{0.5}^M$ を組み合わせて次のようなサイクルを考慮すると 1140 K での固体 KZnF_3 の生成熱 $\Delta_f H_m^\circ$ (単体からではないので厳密には反応熱) を算出することができる。



明らかに $\Delta H_m^\circ(\text{KZnF}_3)$ は次のように表わされる。

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{KZnF}_3) = \Delta H_f(\text{KF}) + \Delta H_f(\text{ZnF}_2) + 2\Delta H_{0.5}^M - \Delta H_f(\text{KZnF}_3)$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f(\text{KF}) &= 7.05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (1130 K)}^{18)} \\
 \Delta H_f(\text{ZnF}_2) &= 9.54 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (1120 K)} \\
 \Delta H_f(\text{KZnF}_3) &= 16.64 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (1140 K)} \\
 2\Delta H_{0.5}^M &= -11.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (1232 K)}
 \end{aligned}$$

を採用すると、

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_m^\circ(\text{KZnF}_3) &= -11.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -48.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

が得られる。混合熱の値は 1140 K でも近似的に 1232 K の値となると仮定した。各成分の温度による比熱変化を

考慮すると $\Delta_f H_m^\circ(\text{KZnF}_3) = -47.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が求められるが、 $\pm 10\%$ 程度の誤差が見込まれる。以上のような解析法は種々の溶融塩の混合熱測定にも応用できることは言うまでもない。

3.2 液体-固体混合熱測定

3.2.1 AF-CaF₂ 系 (A: アルカリ金属)

一方の化合物の融点が非常に高く、その固体をもう一方の液体と混合すると液体となるような、即ち相状態図において共融点を有するような二成分系の混合熱もその混合物が液体を形成する組成範囲では測定可能である。ここでは CaF_2 (m. p. 1691 K) と AF の混合熱測定¹⁶⁾ を例にあげる。この場合混合熱は Fig. 5 (a), (b) の容器を使用して行われた。

液体-固体の混合熱の関係式は次のようになる。

$$\Delta H^M = \Delta H_{\text{SL}}^M - X_2 \Delta H_f(t)$$

但し測定から直接求められるのは ΔH_{SL}^M である。 X_2 は CaF_2 のモル分率、 $\Delta H_f(t)$ は熱量計温度における CaF_2 の融解熱を示す。熱量計温度が 1364 K のときの $\Delta H_{\text{SL}}^M/X_2$ と X_2 の関係を Fig. 6 に示す。 $X_2 \rightarrow 1$ に外挿すると、

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{f,1364}(\text{CaF}_2) &= 9.84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

を得る。これは融点での融解熱 $\Delta H_{f,1691}(\text{CaF}_2) = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きい比熱の温度変化を考慮すると文献値と整合する。一般に液体-固体系の混合熱の精度は液体-液体系のそれに比し劣る。

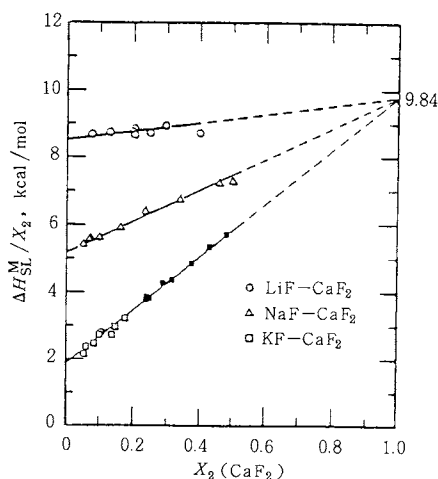
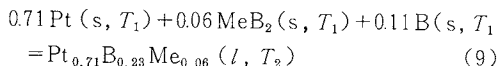


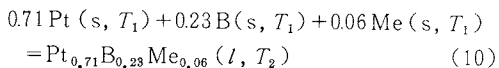
Fig. 6 Plots of $\Delta H_{SL}^M / X_{CaF_2}$ vs. X_{CaF_2} .

3.2.2 遷移金属ホウ化物の混合熱測定

最近 Topor¹⁹⁾は材料として注目されている遷移金属ホウ化物のうち, ScB_2 , TiB_2 , $VB_{1.925}$ について混合熱測定によりその生成熱を求めた。これらの化合物は化学的に安定であるだけに、直接熱量計中で反応させても未反応固体が残留するため、これまで精度の高い熱化学データが不足していた。彼らは白金およびパラジウムホウ化物の融点がそれらの端成分の融点(例えば Pt; 2042 K, Pd; 1825 K, B; 2365 K)に比し著しく低い(例えば Pt_2B ; 1163 K (非調和融解))ことに注目した。そして Fig. 7 に示すような窒化ホウ素の容器と攪はん棒により、1400 K に設定した熱量計中に常温から直接成分単体およびホウ化物を落下させ、熱量計中で液体合金を生成させその混合熱を測定した。その反応は次のようである。



但し T_1 は常温, T_2 は熱量計温度を示す。次に各成分単体をまとめて落下させると、



となる。(9), (10)式より、

$0.06Me(s, T_1) + 0.12B(s, T_1) = 0.06MeB_2(s, T_1)$ が得られる。(9)および(10)式のエンタルピーを $\Delta_r H$ (9), $\Delta_r H$ (10)とすれば、1モルの MeB_2 が生成する標準生成熱 $\Delta_f H_f^\circ (MeB_2)$ は次式で与えられる。

$$\Delta_f H_f^\circ (MeB_2) = (\Delta_r H(10) - \Delta_r H(9)) / 0.06 \\ = \Delta_r H_m(10) - \Delta_r H_m(9)$$

但し $\Delta_r H_m$ は(9), (10)式の1モル当りの反応熱を示す。(9), (10)式において三種類の固体の混合により液体合金が生成するため、測定される熱は溶解熱ではなく混合

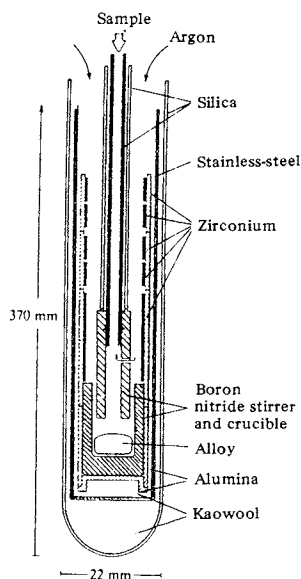


Fig. 7 Schematic diagram of fused-silica liner with calorimetric cell.

熱に相当する。求められた $\Delta_f H_f^\circ$ の値はそれぞれ ScB_2 , $-(307.0 \pm 14.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; TiB_2 , $-(328.4 \pm 10.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $VB_{1.925}$, $-(206.9 \pm 12.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。この際試料を常温から落下させるので、あらかじめ約1%のヒートピッキングアップ補正(2.2参照)が施された。

3.3 溶解熱測定

溶解熱は溶質が溶媒中へ溶解するとき発散または吸収する熱量であり広義には混合熱の一種である。溶解熱には溶媒あるいは溶液中へ微量 δn モルの溶質を加えたときに溶質1モル当り生じた熱量変化 $\delta q / \delta n$ に相当する微分溶解熱と、一定の溶媒へ溶質1モルを溶解する積分溶解熱がある。溶解熱を熱量計中で測定する方法を溶解カロリメトリー (Solution Calorimetry) という。高温での溶解熱を測定する場合、溶媒として液体合金や酸化物融体が使用されるが、カルコゲン化物のような溶質を溶解する場合は特殊なカルコゲン融体を使用される。基本的には溶解した溶質が溶媒との間での相互作用が無視できることが必要であるため、通常溶質を溶媒中にせいぜい数モル%まで溶解させ、無限希釈が成立する組成範囲内で測定が行われる。このため発生する熱変化が小さく、また溶解にある程度の時間を要することから、双子伝導形熱量計が多用される。本講では高温用双子伝導形熱量計を用いて、合金および酸化物融体を溶媒として炭化物の生成熱、ダイヤモンドとグラファイトの相転移熱あるいは各種のケイ酸塩の生成熱を測定した例について記述する。

3.3.1 合金溶媒を用いた測定例

Kleppaら²⁰⁾は液体ニッケルおよび液体マンガンが炭素の良好な溶媒であり、また Mn: Ni = 6: 4 のモル比において調和融点 (1291 K) が存在²¹⁾し、両端成分 (Mn, Ni) の融点より低いことに注目し、 $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ 合金を炭素および炭化物の溶媒として使用した。彼らは Fig. 8 のような試料容器を用い、これを双子伝導形熱量計 (1320 K) に設定し、容器が熱平衡に達したとき外部から力を加えて石英管の先端部の爪 (Fig. 8 参照) を破壊し、試料

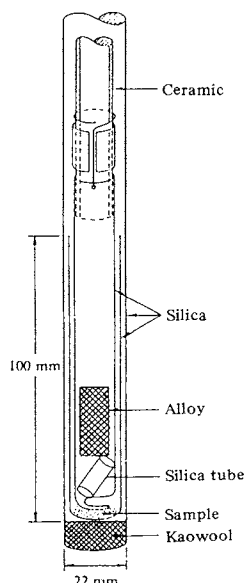


Fig. 8 Schematic diagram of mixing arrangement in the solution calorimeter.

(グラファイト、ダイヤモンド、マンガンあるいは Mn_5C_2) と反応させた。グラファイトおよびダイヤモンドを $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ 合金溶媒中に溶解させた彼らの実験結果を Table 1 にまとめる。 n_2 , x_2 は溶質のモル数およびモル分率を示す。 Q は測定熱量、 H_G および H_d はグラファイトおよびダイヤモンドの溶解熱を示す。 Q/n_2 の値が x_2 の値により実験誤差内で一定とみなせることから、 H_G , H_d はグラファイトおよびダイヤモンドの部分モル溶解熱とみなすことができる。反応は次式のようになる。

C (グラファイト, s) + 液体合金

= 微量炭素を溶解した合金

$$H_G (1320 \text{ K}) = (9.42 \pm 0.08) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (11)$$

C (ダイヤモンド, s) + 液体合金

= 微量炭素を溶解した合金

$$H_d (1320 \text{ K}) = (9.10 \pm 0.14) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (12)$$

(11), (12) 式より 1320 K でダイヤモンドがグラファイトへ相転移するエンタルピー $\Delta H (\text{D-G})$ は次のようになる。

C (ダイヤモンド, s) = C (グラファイト, s)

$$\Delta H (\text{D-G}) = H_D - H_G$$

$$= -(0.32 \pm 0.22) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -(1.34 \pm 0.92) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (13)$$

常温と 1320 K との間での比熱を考慮すると、

$$\Delta H_{298} (\text{D-G}) = -0.43 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (14)$$

となる。同様に Mn および Mn_5C_2 を溶解したときの溶解熱は次のように与えられる。

$\text{Mn} (\text{s}) + \text{液体合金} = \text{Mn}$ を溶解した合金

$$H_{\text{Mn}} (1320 \text{ K}) = (1.95 \pm 0.09) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (15)$$

Table 1 Enthalpies of solution of graphite (component 2) in the liquid alloy $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ at 1320 K.

	n_2	$n_{\text{solvent}} + n_2$	x_2	Q	$H_G = Q/n_2$
	mmol	mmol		cal _{th}	kcal _{th} mol ⁻¹
グラファイト	5.831	451.86	0.0129	55.23	9.47
	7.006	481.26	0.0146	66.42	9.48
	9.472	585.57	0.0162	87.84	9.27
	8.051	443.33	0.0182	76.44	9.50
	8.731	435.41	0.0201	82.19	9.41
	10.908	447.34	0.0244	103.67	9.50
Average: $H_G = (9.42 \pm 0.08)$					
ダイヤモンド	6.547	533.03	0.0123	58.61	8.95
	6.083	489.30	0.0124	54.99	9.04
	7.830	588.48	0.0133	71.98	9.19
	8.076	485.05	0.0167	75.25	9.32
	7.638	397.95	0.0192	68.54	8.97
Average: $H_D = (9.10 \pm 0.14)$					

$$\text{Mn}_5\text{C}_2(\text{s}) + \text{液体合金} = \text{炭化物を溶解した合金}$$

$$H_{\text{Mn}_5\text{C}_2}(1320\text{ K}) = (45.30 \pm 0.28) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (16)$$

(11), (15), (16) 式を組み合わせると 1320 K における炭化マンガン Mn_5C_2 の標準生成熱 $\Delta H_f^\circ(1320\text{ K})$ が求められる。

$$2\text{C}(\text{グラファイト}, \text{s}) + 5\text{Mn}(\text{s}) = \text{Mn}_5\text{C}_2(\text{s})$$

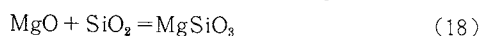
$$\Delta H_f^\circ(1320\text{ K}) = -(16.71 \pm 0.91) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -(69.9 \pm 3.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (17)$$

このように適当な合金溶媒を見つけると、直接測定が困難な金属炭化物の標準生成熱を数%の誤差で求めることが可能となる。

3.3.2 酸化物融体溶媒を用いた測定例

高温カロリメトリーにおける酸化物融体溶媒として有名な $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_6$ は横川と Kleppa^{22, 23)} により 1964 年に発見されて以来、優れた酸化物溶媒として多くの酸化物やケイ酸塩の溶解熱測定に用いられている^{23~26)}。この溶媒の特徴は 2PbO と B_2O_3 からなる、いわゆる塩基性酸化物と酸性酸化物の混合物であり、二成分系酸化物のみならず複合酸化物をよく溶かす。また混合組成の調整の際簡単な整数比にならないようにすると溶質と溶媒の相互作用の効果を減少することができ(緩衝作用)溶解熱の精度が上がる。また最近 Na-Li メタホウ酸 ($(\text{Na}, \text{Li})_2\text{P}_2\text{O}_4$)^{27, 28)} が還元雰囲気中でも分解せず、2価の鉄イオンを含む化合物中でも安定であり、 $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_6$ と同様に酸化物やケイ酸塩などを容易に溶解する溶媒として使用され始めた。これらの実験では例えばメタケイ酸塩の 1 つである MgSiO_3 (エンスタタイト) の次のような反応熱を決定するために溶解熱測定が行われる。



このとき MgSiO_3 が生成する反応熱 $\Delta H_r^\circ(\text{MgSiO}_3)$ は 3.3.1 でも述べたように MgO , SiO_2 および MgSiO_3 の溶解熱を別々に測定し、生成系から反応系のエンタルピ

Table 2 Enthalpy data for some silicates and related oxides.

Substance	ΔH^{soln} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{r, 1073}^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{r, 298}^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
SiO_2 (quartz)	-12.1		
MgO (periclase)	25.9		
CaO (lime)	-22.2		
CaMgSiO_4 (moatitcelite)	94.77	-103.2	-101.6
MgSiO_3 (enstatite)	47.70	-33.89	-33.93 (-36.90)*22)

ーを差し引きした後、その符号を換えて ΔH_f° を算出する。Table 2 に Brousse ら²⁸⁾ が 1073 K で測定したいくつかの酸化物と関連するケイ酸塩の $\Delta H_{r, 1073}^\circ$ および $\Delta H_{r, 298}^\circ$ の値を抜粋しまとめる。 $\Delta H_{r, 298}^\circ$ を求める際に使用した比熱の値は文献²⁸⁾を参照されたい。*印は $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 溶媒を用いて以前に測定された値を示す。このように本来熱量計中で直接測定が困難であった化合物の熱化学データを容易にかつ精度よく得ることができる。

4. おわりに

高温カロリメトリーにおいて、ある時間内にわたり微量の熱量変化のある混合熱や溶解熱の測定には組み立てや操作が比較的簡単な双子伝導形熱量計が便利であることを述べた。この熱量計を用いて測定した混合熱や溶解熱からどのようにして化合物の生成熱、融解熱、相転移熱が算出できるかを記述した。本稿では熱量計の回路についてはふれなかったが、測定値をパソコンにインプットして整理するとデータ解析精度が大幅に向上する。近年伝導形熱量計を用いた金属水素化合物の熱測定も盛んに行われているが、それについては省略した。高温カロリメトリーのうち反応の速い燃焼熱測定についても多少測定精度は下がるが双子伝導形熱量計でも測定可能である。それについてはふれなかった。今後材料の熱物性値の必要性ともからみ高温カロリメトリーは益々盛んになると思われ、この方面の方の一助になれば幸いである。

文 献

- 1) 崎山 稔, 熱測定 **10**, 221 (1983).
- 2) 稲葉秀明, 神本正行, 高橋洋一, 八田一郎, 熱測定 **11**, 176 (1984).
- 3) 村上幸夫, 小川英生, 藤原一郎, 熱測定 **13**, 97 (1986).
- 4) 新実験化学講座 2, 基礎技術 1・熱, 圧力, (日本化学会編), 丸善, 1977.
- 5) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* **64**, 1937 (1960).
- 6) S. C. Mraw and O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 865 (1984).
- 7) O. J. Kleppa and S. Sat, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 133 (1982).
- 8) 小松哲郎, 脇原将孝, 第 19 回熱測定討論会講演要旨集, p. 66 (1983).
- 9) K. K. Kelley, "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy" Bull., **584**, Bureau of Mines, P142 (1960).
- 10) O. J. Kleppa and S. Watanabe, *Met. Trans.* **13B**, 391 (1982).
- 11) M. Nishio, N. Kuwata, H. Hinode, M. Waki-hara and M. Taniguchi, *Thermochim. Acta* **88**, 101 (1985).

- 12) F. G. McCarty, L. S. Hersh and O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* **41**, 1522 (1964).
- 13) B. K. Andersen and O. J. Kleppa, *Acta Chem. Scand.* **A32**, 3 (1978).
- 14) O. J. Kleppa and F. G. McCarty, *J. Phys. Chem.* **70**, 1249 (1966).
- 15) O. J. Kleppa and M. Wakihara, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 715 (1976).
- 16) O. J. Kleppa and K. C. Hong, *J. Phys. Chem.* **78**, 1478 (1974).
- 17) G. N. Papatheodorou and O. J. Kleppa, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **401**, 132 (1973).
- 18) A. C. Macleod, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **169**, 2026 (1973).
- 19) L. Topor and O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 1003 (1985).
- 20) O. J. Kleppa and K. C. Hong, *ibid.* **10**, 243 (1978).
- 21) M. Hansen "Constitution of Binary Alloys", P939 McGraw-Hill, 1958.
- 22) T. Yokogawa and O. J. Kleppa, *Inorg. Chem.* **3**, 954 (1964).
- 23) T. Yokogawa and O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* **68**, 3246 (1964).
- 24) A. Navrotsky, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 4033 (1971).
- 25) T. V. Charlu, R. C. Newton and O. J. Kleppa, *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 1487 (1975).
- 26) I. A. Kiseleva, L. P. Ogodorova, L. P. Topor and O. G. Chigareva, *Geochimiya*, 1811 (1979).
- 27) C. Chatterton-Colinet, O. J. Kleppa, R. C. Newton and D. Perkins, *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 439 (1983).
- 28) C. Brousse, R. C. Newton and O. J. Kleppa, *ibid.* **48**, 1081 (1984).

日本熱測定学会編

熱分析の基礎と応用

——生物からセラミックスまで、その多彩な展開——

B 5 版 200頁

定価 ¥3,500(送料共)

学会初めての試みとして、100余名におよぶ会員の協力を得て、本書“熱測定の基礎と応用”を編纂した。わかりやすい熱分析の入門書を求める初心者の希望にそったことと、あまりにも広がった熱分析を概観しようとする専門家の要望にこたえるためである。

特長

1. 熱分析の原理、基礎技法、解析法、具体的応用例が一目でわかる構成
2. 一項目1頁、または2頁の短い、しかし要を得た記述
3. 107項目におよぶ具体的測定例
4. 全項目についている参照項目による相互関連性
5. 計算に必要な数値を網羅した付録
6. 目次、参照項目、索引を活用すれば、希望する情報をすぐ引きだせる大項目百科辞典方式

発行

科学技術社

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル
電話 03-815-8163 F A X. 03-815-8489