

熱交換熱量測定法における定量性

藤枝修子*

(昭和63年2月16日受理)

Precision and accuracy of heat exchange calorimetry

Shuko Fujieda

In the heat exchange calorimetry, heat evolved in the sample vessel placed in a water bath was exchanged freely with the ambient water. The thermal process was expressed by a simple differential equation. In practice, the temperature observed as an electric signal via a thermistor includes delay of response which was also expressed by a differential equation. Calorimeter systems of batch and titration types were constructed for estimation of total heat involving on-line and real time data processing of analog and digital computations. Appropriateness of the calorimetry proposed was examined by estimating total heat of reaction of THAM with 0.1 mol dm^{-3} HCl for exothermic reaction and heat of solution of solid KCl to water for endothermic reaction. In both of batch and titration experiments, satisfactory results were obtained in comparison with those recommended by Montgomery *et al.* in 1977. In addition, instantaneous heat effect evolved electrically as a step function was followed with sufficiently speedy response.

1. はじめに

程度の違いはあるにせよ、化学反応は熱の出入りを伴うので、熱、温度測定を定量分析法として使う方法は、原理的には特定の制約を持たない。分析化学の領域で、温度滴定と呼ばれている手法は、滴定形式の反応カロリメトリーに対応するが、従来から習慣的に行われている手法には、実際に実行する上で後述のような難しい点がある。

精度、正確さをある程度確保しながら、操作性を考慮して、実用的な定量分析法として使えるようにするために、私たちは、熱交換熱量測定法の開発を行ってきた。厳密には、温度滴定も本来は滴定形式カロリメトリーと同じように、温度と当量点の両方に正確な測定値が必要であると考えられる。そして、通常の分析化学実験で取り扱う程度の濃度と液量をあまり緊張せずに扱えるのが、操作の面でも望ましいであろう。

*お茶の水女子大学理学部化学科、東京都文京区大塚
2-1-1 〒112

Department of Chemistry, Ochanomizu University, 2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan

本報告では、熱交換熱量測定法による定量性を吟味することを目的とし、測定法の妥当性と、自作した熱量計の精確さを評価するために、推奨されている物質系¹⁾としてTHAM (Tris (hydroxymethyl) aminomethane) の 0.1 mol dm^{-3} HCl との反応熱、KCl の水への溶解熱測定を行った。実用性を考慮に入れて手軽に目的をはたすためにバッチ形式の測定を含めて、滴定形式の測定を行い、全発生熱量、時々刻々の発熱速度を実測した。実際には、電気信号としてえられる実測温度からさらにオンラインデータ処理により、これらの値を求める必要がある。この際、処理法としてアナログ演算による方法と、数値計算による方法を試みてきたが、本報告では、簡単に比較的好結果がえられるアナログ演算法と、数値計算法を併用したものととどめ、数値計算のみによったものは、別の機会に譲ることとする。

2. 温度滴定法について

滴定形式のカロリメトリーでは、エンタルポグラムの横軸(加えた滴定液量あるいは物質質量)と縦軸(温度および熱量測定値)の両値が厳密な情報量として意味をもち、精確さを要求されるが、温度滴定では、定量分析を

目的とするので、当量点を正確に求めることに主眼をおき、縦軸情報は滴定曲線に折れ目をあらわす役目をもつて過ぎない。しかし、縦軸情報が正確な値でなければ、それに依存する横軸の値がはたして正しく求められるだろうかという素朴な疑問が残る。

第2に、滴定を行う際には、濃厚な滴定液を用いて、被滴定液の体積増加が無視できる程度に極く少量の滴定液を加える。実際には、濃厚溶液の取り扱いも面倒であり、溶解度の小さい物質では滴定液濃度に上限ができてしまって、濃厚溶液ができない。さらに、少量の滴定液量の体積あるいは質量を誤差1%程度以下で再現性よく測定するには、それなりの工夫が必要である。濃厚溶液では、一般に、希釈熱が大きく、反応熱を上回ることも予想され、さらに滴定液を多量に加える実験に変更することも難しくなりそうである。

3. 熱交換熱量測定法²⁾

水槽中に、同じ熱容量と幾何学的配置をもつ反応容器と参照容器（それぞれSとRで示し、記号には、小文字s, rを付けて区別する）を示差形に固定し、反応容器内で生ずる熱（発熱、吸熱とも）を、積極的にまわりの水と交換する。この間の時間に対する温度変化を、参照容器内の値に対してサーミスターをセンサーに使用して検出する。

3.1 液量変化を伴わないとき

固体試料を溶解するとき、電気的に発熱するときなどがこれにあたる。反応容器内の温度 T_s は、ある時間 t において

$$dT_s/dt = (q/W) - \alpha(T_s - T_a) \quad (1)$$

ここで、 q は発熱速度、 W は実効熱容量で、電気回路中のコンデンサー C と区別するために W を用いている。 α は熱交換効率をあらわす定数、 T_a は熱交換を行う外周の水の温度である。

参照容器内の温度 T_r は、(1)式の q の項がないので、

$$dT_r/dt = -\alpha(T_r - T_a) \quad (2)$$

S, Rともに同じ α をもつとき、 T_s を T_r に対して測定すると、

$$T = T_s - T_r \quad (3)$$

であり、(1)式と(2)式からえられる関係に(3)式を代入して(4)式がえられる。

$$dT/dt = (q/W) - \alpha T \quad (4)$$

もし q/W が一定値であれば、(4)式の微分方程式は、数学的に解くことができる。しかし、実際にこの条件が満たされるのは、電熱による発熱の場合ぐらいで、普通の化学反応では成立しない。熱量測定法としては、一般性の

ある解決が望ましいので、制約条件をいっさいもたない一般式として、後述のアナログ演算法を用いた。

S, R両容器内でセンサーを経て検出される実測値 θ は、実際には T とそれ程違いはないが、原理的には、応答の遅れなど測定系の遅れを含むはずであるから、厳密には T と区別すべきものである。水槽中の両容器内では、 θ_s と θ_r が得られ、(3)式と同様に、

$$\theta = \theta_s - \theta_r \quad (5)$$

とすると、 T と θ の関係は、次の式で表わすことができる。

$$d\theta/dt = \beta(T - \theta) \quad (6)$$

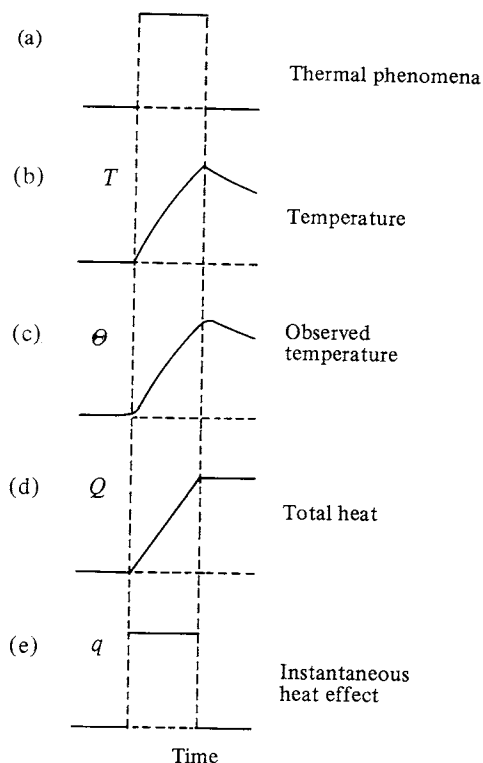


Fig. 1 Thermal phenomena in the calorimeter at time t .

この間の関係を図示するために、Fig. 1(a)に示すように、ステップ状に発熱を開始し、時間 t の間、発熱速度 q 一定を維持し、ステップ状に終わる例を用いた。この間、容器内の温度 T の時間経過は、外周の水と能率よく熱交換を行っているので、Fig. 1(b)のようになる。しかし、実測される θ は、 T との違いをはっきり示すためにFig. 1(c)では誇張してあるが、わずかながら遅れを持っている。 $T-t$ 曲線と $\theta-t$ 曲線を比較すると、(6)式から、 $T = \theta$ では $d\theta/dt = 0$ になる。従って、発熱が終

て $q = 0$ になった瞬間に、 T はそれまでの極大値から小さくなりはじめ、 $T = \theta$ のところで、 $\theta - t$ 曲線は極大値になる。

(6)式を書きかえた次式から T がえられる。

$$T = \left\{ (1/\beta) d\theta/dt \right\} + \theta \quad (7)$$

さらに、(4)式を変形した(8)式から q が得られる。Fig. 1(e)は、 q を示していて、(a)のように起きた熱現象を検出できることが必要である。

$$q = W \left\{ (dT/dt) + \alpha T \right\} \quad (8)$$

$$Q = \int q dt \quad (9)$$

全発生熱量 Q は、まず θ から(7)式により T を求め、(8)式の積分から(9)式によってもえられるが、一方、(7)、(8)式から求めた(10)式により、 θ から直接に求められる。Fig. 1(d)は、この値が縦軸上の高さに比例するように描いてある。

$$Q/W = (1/W) \int q dt = (1/\beta) d\theta/dt + \{1 + (\alpha/\beta)\} \theta + \alpha \int \theta dt \quad (10)$$

3.2 液量変化を伴うとき

滴定形式による実験では、(4)式で定数として取り扱っていた W と α は、液量変化とともに変るので、 W' と α' で表わし、 q は後述の q' 項を加えて $q + q'$ で示すと(1)式が得られる。

$$dT/dt = \{ (q + q')/W' \} - \alpha' T \quad (11)$$

3.2.1 W'

滴定開始時の容器内の実効熱容量を W_0 とし、一定速度 v で t の間滴定液を加えると、滴定の進行に伴い、実効熱容量の変化は(12)式で表わすことができる。

$$W' = W_0 + \rho cvt \quad (12)$$

容器と外周の水との熱交換が有効に行われ、 α があまり小さくなければ、実行熱容量は、主として溶液の熱容量で代表できる。滴定液の密度 ρ と熱容量 c を考慮に入れる必要があるが、希薄水溶液なら、実質的には、水の値で近似することが可能である。

3.2.2 α'

熱交換定数の物理的内容を考えると、熱交換面積 A に比例し、 W' に反比例する。 A は容器内の被滴定液が接する側壁面積 A_s 、底面積 A_b 、空気に接する上面積 A_u の和である。容器の底面を断熱材などで覆って熱交換が起きないようにすれば、 $A_b = 0$ になる。しかし、実際には単に断熱材を貼りつけるだけでなく、実効的に熱交換をゼロにする必要があり、実験的に後述のように行う。 A_u は、試算によれば、無視できる程度の大きさである。従って、 A は被滴定液の体積に比例することになる。た

だし、サーミスター、電熱用ヒーターエレメントなど容器内で被滴定液に浸っている部分は、体積増にたいして無視できる程度に小さくしておくか、一定値として扱えるような形にしておく必要がある。

このような配慮のもとでは、数値の上では α と等しくはないが、 α' は体積変化があっても、一定値 α_0 を持つことになる (Fig. 6 参照)。

3.2.3 q'

滴定進行中の T_s は、その化学反応による反応熱のため T_a とは異なっている。しかし、滴定液の温度は T_a と等しくしてあるので、この温度差による発熱速度 q' を考慮に入れる必要がある。例えば、発熱反応では、 $T_s > T_a$ であり、 q' は負になる。 q' は、滴定液を加える速度 v が関係し、 $-\rho cv (T_s - T_a)$ で表わすことができる。滴定は温度平衡が成立してから始めるので、 T_r と T_a は等しいとみなせる。

$$q' = -\rho cv (T_s - T_a) = -\rho cv T \quad (13)$$

(11)式に(12)、(13)式を代入し、書きかえると、(8)式に対応する次式が得られる。

$$q = W_0 \left\{ (dT/dt) + \alpha_0 T \right\} \left\{ 1 + (\rho cvt/W_0) \right\} + \rho cv T \quad (14)$$

滴定液を極めてゆっくり加えるなら、実際にはこの温度差は殆んど問題にならないかも知れないが、本報告では、通常の化学実験で使用する程度の濃度をもった溶液を取り扱うので、当然液量は多くなる。 v をある程度大きくしないと能率が悪いので、この頃は無視できなくなる。

4. 測定法

電気信号として取り出した θ から、 Q と q を求めるデータ処理法には、いくつかの経路 (方法) が考えられる。しかし、実際にどの方法を選ぶのがよいかは、一概には決められない。時代的背景もある。今から10年程前では、コンピューターをオンラインで専有することは、なかなか出来ない相談でもあった。ところが、現在ではマイクロコンピューター (マイコンあるいはパソコン) を導入することはあたりまえになり、データ解析だけでなく、マイコンの外部記憶装置、周辺機器なども有効に利用できる。測定操作とデータ解析の両方が自動的に処理できる。

一般的な扱い方で、(4)式の微分方程式に制約を全く置かず、オンライン処理によって解を求めるには、現時点でも、アナログ演算法が速くて、しかも簡単な方法であろう。さらには、演算増幅器とマイコンの両利点を併用する方法 (ハイブリッド方式) が現在での最も利口な

やり方であろう。

4.1 バッチ形式による全発生熱量測定

滴定形式の実験に比べると、バッチ形式の方が滴定液をある程度少量ずつ分けて扱えるので、滴定開始前に滴定液を温度平衡にする手間はかかるが、熱量計全体が簡単になり、測定操作は易くなる。固体試料を加える方法は実用的にも使いやすいと思われる。完全自動化が完成した時点では、両形式に差はないであろうが、開発途中の段階では、バッチ形式の方が好結果を得ている。

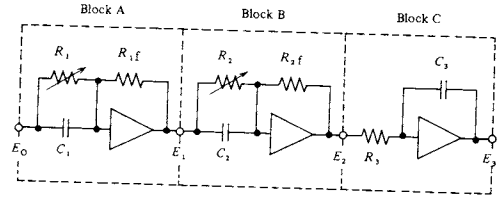


Fig. 3 Analog computation circuit for estimation of total heat via T .

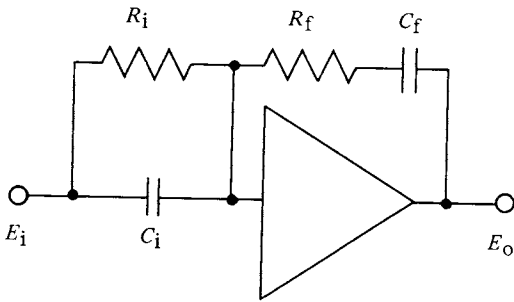


Fig. 2 Analog computation circuit for estimating total heat with a single operational amplifier.

4.1.1 アナログ演算法による—その1³⁾

Fig. 2のアナログ演算回路では、演算増幅器を1個しか使用しないので、ゼロ調整（オフセット値の調節）なども簡単に済み、ドリフトの影響も殆んど問題にならない。

Fig. 2 に示す回路の入力電圧 E_i と出力電圧 E_o の関係は、(15)式ようになる。

$$E_o = - (R_f / R_i) (R_i C_i (dE_i / dt) + (1 + (R_i C_i / R_f C_f)) E_i + (1 / R_f C_f) \int E_i dt) \quad (15)$$

(10)式と(15)式を比較すると $\alpha = 1/R_f C_f$ 、 $\beta = 1/R_i C_i$ のとき、両式の入力と出力はそれぞれ同じ関係になる。すなわち、熱量計の α と β に Fig. 2 の電気回路の定数 $R_f C_f$ 、 $R_i C_i$ の各逆数が等しくなるように電気回路を調整する。 E_i に θ に対応する実測値を入力すれば、(15)式、すなわち Fig. 2 のアナログ演算回路によって(10)式の右辺が計算され、 Q/W に比例する値がオンラインで得られる。この調整²⁾は、実際には回路中の可変抵抗器によって行われるが、その方法の記載は省略する。測定に要求する精度の度合いに応じて、測定の途中でも電熱で発熱し、得られた $E_o - t$ 曲線 ($Q - t$ 曲線に対応) が妥当かどうかの判定をする必要がある。

4.1.2 アナログ演算法による—その2⁴⁾

その1では実測値から Q を直接求めたので、容器内の真の温度 T に関する情報は全くない。この T の時間変化の様子を知るために、各段階を追って θ 、 T 、 q を経て Q を求めた。Fig. 3 の E_0 に θ に対応する実測電圧を入力する。

$$E_0 = k_0 \theta \quad (16)$$

E_1, E_2, E_3 の各出力電圧とそれぞれの回路への入力電圧との関係は、次の(17),(19),(21)の各式で示され、熱現象と電気回路との関係は、(18),(20),(22)の各式で示される。

$$E_1 = - (R_{1f} / R_1) [R_1 C_1 (dE_0 / dt) + E_0] \quad (17)$$

$$E_1 = k_1 \cdot T \quad (18)$$

ただし、 $k_1 = - (R_{1f} / R_1) \cdot k_0$ である。

$$E_2 = - (R_{2f} / R_2) [R_2 C_2 (dE_1 / dt) + E_1] \quad (19)$$

$$E_2 = k_2 (q / W) \quad (20)$$

ただし、 $k_2 = - (R_{2f} / R_2) k_1 / \alpha$ である。

$$E_3 = - (1 / R_3 C_3) \int E_2 dt \quad (21)$$

$$E_3 = (k_3 / W) \int q dt = k_3 Q / W \quad (22)$$

ただし、 $k_3 = -k_2 / R_3 C_3$ である。前項と同様に、回路中の定数 $R_2 C_2$ 、 $R_1 C_1$ の各逆数が熱量計の α と β に等しくなるように調整する必要がある。

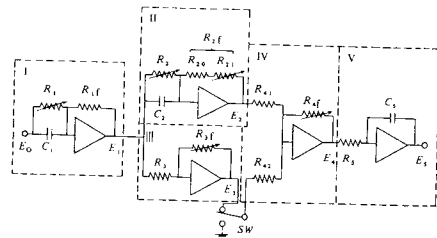


Fig. 4 Analog computation circuit for titration.

4.2 滴定形式による全発生熱量測定⁵⁾

滴定形式では、3.2 に述べた各項を配慮してアナログ演算回路に組み込むと、Fig. 4 の回路が得られる。回路 I の出力電圧 E_1 は T に対応する。回路 II の R_{2f} で体積増による熱容量の補正を行って E_2 を出力する。回路 III

で滴定液と被滴定液の温度差の補正をして E_3 を得る。回路IVで加算(合計)をすると、出力 E_4 は(14)式に相当する値になる。最後の回路Vで積分して Q に比例する出力を求める。この間の熱現象と電気回路との関係式を Table 1 に、電圧 $E_0 \sim E_5$ を Fig. 5 にまとめて示した。ただし、これらの関係は全て 3.2.2 項で述べたように、 α が体積増にかかわらず一定値をもつようにした容器を使ったときにのみ成立する。 α を一定にするには、容器の底面からの熱交換を実効的に無くす必要がある。これは実験によって確かめながら実行するのが早道である。

Table 1 Input-output characteristics of the sections in Fig. 4.

Section	Electrical expression	Requirement	Physical expression	Remark
I	$E_1 = \frac{R_1}{R_1} \frac{dE_0}{dt} + E_0$ (I E)	$E_0 = k_0 \theta$ $R_1 C_1 = 1/\beta$	$E_1 = k_1 \left(\frac{1}{\beta} \frac{d\theta}{dt} + \theta \right)$ $= k_1 T$ (I P)	$k_1 = (R_1 / R_1)$
II	$E_2 = R_{21} C_2 \frac{dE_1}{dt} + E_1$ (II E)	$R_{21} C_2 = 1/\alpha$ $r/R_{20} = k_2 W_0$ $R_{21} = R_{20} \left(1 + \frac{r}{R_{20}} \right)$	$E_2 = k_2 \left(\frac{dT}{dt} + \alpha T \right) \left(1 + \frac{k_2 W_0}{W_0} \right)$ (II P)	$k_2 = k_1 R_{20} C_2$ $k_2 = \mu r$
III	$E_3 = -\frac{R_{31}}{R_3} E_1$ (III E)	$R_{31}/R_3 = \frac{k_3 W_0}{k_1 W_0}$	$E_3 = k_3 \left(\frac{k_3 W_0 T}{W_0} \right)$ (III P)	
IV	$E_4 = -R_{41} \left(\frac{E_2}{R_{41}} + \frac{E_3}{R_{42}} \right)$ (IV E)	$R_{41} = R_{42}$	$E_4 = k_4 \left(\frac{dT}{dt} + T \right) \left(1 + \frac{k_4 W_0}{W_0} \right)$ $= k_4 \frac{q}{W}$ (IV P)	$k_4 = \frac{R_{41} E_1}{R_{41} W_0}$
V	$E_5 = \frac{1}{R_5 C_5} \int E_4 dt$ (V E)		$E_5 = k_5 \int q dt$ (V P)	$k_5 = \frac{k_4}{R_5 C_5 W_0}$

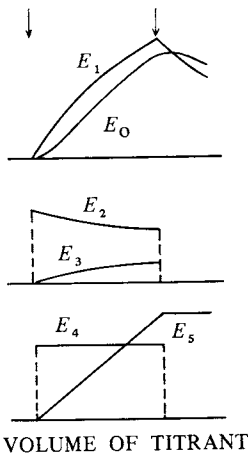


Fig. 5 Variation of voltage at various points in Fig. 4.

4.3 発熱速度の測定⁶⁾

サーミスターによって検出される温度信号は、水槽の壁面、空気に接する上面などのわずかな温度勾配にもとづく信号も含んでいる。このノイズ的信号は、アナログ微分回路により忠実に微分され、出力の S / N 比を下げ

ることになる。従って、アナログ演算回路に微分回路を入れることは、好結果を与えないが、一方、積分回路ではこれらのノイズの信号は姿を消して、みごとに安定な出力が得られる。

ここでは、まずアナログ演算により θ から Q を求め、次いでマイコンに Q を読み込み、数値微分により q を計算した。この信号処理は、一連のこととして全てオンラインで行った。Fig. 1(a)に示す熱現象のようなステップ状の変化に対する応答を検討するために、ここでは電熱によって発熱させた。アナログ演算の部分は本質的には 4.1 項と同じことを行っている。

5. 実験

5.1 試薬

THAM 結晶は Sigma Chemical Co. から発売されている 1 次標準試薬 (表示純度は約 99.9%) を 100 - 103 °C で 2 h 乾燥⁷⁾して使用した。KCl 結晶は、乾燥の際の加熱温度によって溶解熱が異なる¹⁾が、本報告では 110 °C の空気浴中で 3h 乾燥した。水、HCl その他の試薬の取扱などは、常法に従った。

5.2 熱量計と測定操作

全体構成は、既報²⁾に従っているが、容器、温度平衡用液溜、試料の加え方などは測定法に応じて作製し、水槽内の配置も温度勾配をなくすように配慮している。

ブリッジ回路、増幅器などのウォーミングアップに要する時間と、水槽内の全体がほぼ熱平衡に達する時間は 30 ~ 40 min 位である。演算増幅器のゼロ調整などを行った後、電熱で発熱し、記録計上で好ましい E vs. t のトレースがえられるように、回路中の可変抵抗器を調節して時定数を合せる。適切に調整されたときは、発熱開始前のベースラインに続いて、発熱中、発熱後の各トレースは、Fig. 1(d), Fig. 5 の E_5 , 後述の Fig. 7 の A のような直線の集りになる。ベースラインは演算増幅器の性能、2 本のサーミスターの温度特性、水槽の水温制御範囲など装置の総合的な能力に左右される。測定に要求する厳密さの度合いに応じて異なるが、この操作は、普通熱量校正をかねて行う。次いで、温度平衡にしてある試料を加えて目的の熱測定をする。その後、確認の意味も含めて再び電熱による測定をする。KCl の溶解熱測定では、後の値を較正に使うのが適当である。電熱による測定は、いろいろな点で、目的の化学反応と同程度の熱量を取り扱う必要がある。

測定温度は、本報告すべてについて 298.15 ± 0.1 K で行った。

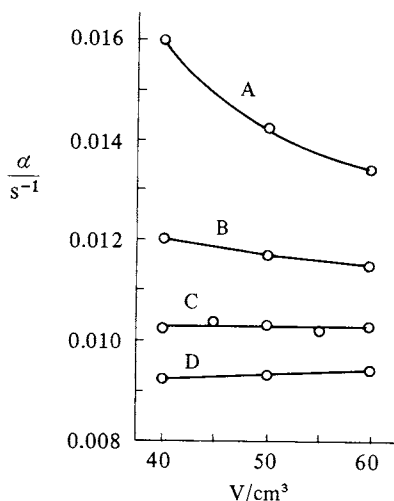


Fig. 6 Dependence of α on the varied volume of solution in the cylindrical vessel, when different areas on the heat exchange surface were covered with a thermally insulating material. A, no covering; B, only the base covered; C, covered to the level of 6 cm^3 content; D, covered to the level of 10 cm^3 content.

6. 結果と考察

本法では熱現象を(4)式で表現し、測定系の遅れを(6)式で表わしている。これら微分方程式がこの間の熱現象を正しく表現するものでなければならぬが、また同時に、微分方程式に合うような再現性のある実験をする必要がある。そのためには、容器内で発生した熱は直ちに全体に均一になる必要があり、水槽内の水温にも勾配があってはならない。

6.1 熱量計の検討

容器を作製する上で次の検討を行った。まず電熱用ヒーターから発生した熱は容器内ではほぼ交換するが、金属巻線抵抗器を使用したので、リード線から外へ逃げないように液に浸っている導線部分を長くしてある。次に底面からの熱交換をなくすには、液量を変えても α が一定値を保つような実効的な覆い方を実験により決めるのがよいであろう。Fig. 6に覆いすぎと覆い足りないときも含めて示した。

水槽の温度範囲は、両容器内のサーミスターの温度特性と要求するデータの精確さによって異なる。定量性の問題には重要な要素であり、現状では満足できる段階にきていると思われるが、ここでは温度制御に関してはふれないことにする。

6.2 全発生熱量の測定—THAMと 0.1 mol dm^{-3} HClの反応熱(発熱系)

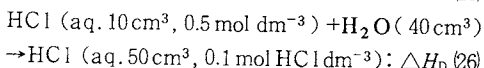
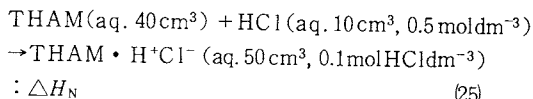
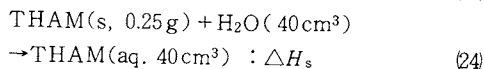
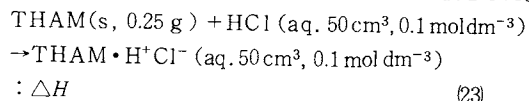
R. L. Montgomery ら¹⁾は、100編を越える多数の論文のデータを使って、極めて詳細な検討を行った。発熱系と吸熱系を別々にそれぞれの標準物質で測定する必要性を述べている。発熱系には、THAMを 5 g dm^{-3} の濃度になるように $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ HClに加えたときの反応エンタルピー測定を推奨し、その値は、 298.15 K において Chronological plot から重みつき平均値として、 $(245.54 \pm 0.04) \text{ J g}^{-1}$ 、さらにNBSからの1973年9月24日以後の新標準THAM(Standard Reference Material 724a)では、 $(245.76 \pm 0.26) \text{ J g}^{-1}$ を報告している。従って、本法ではR. L. Montgomery ら¹⁾の値との比較を行った。

6.2.1 バッチ形式の測定

一度に多量の試料(固体、液体とも)を投入して、攪はん能力をこえる発熱量または吸熱量があると、かなりの誤差を生ずるので、試料は約 20 mg 以下の少量ずつ15~20回に分けて加えた。そしてその都度 Q を測定し、それらの合計として反応エンタルピーを求めた。2系列の測定結果の平均値として $(245.95 \pm 1.21) \text{ J g}^{-1}$ ($(29.78 \pm 0.15) \text{ kJ mol}^{-1}$)³⁾ がえられ、5系列の測定結果の平均値として $(245.42 \pm 0.33) \text{ J g}^{-1}$ ($(29.72 \pm 0.04) \text{ kJ mol}^{-1}$)⁴⁾ がえられた。Montgomery ら¹⁾の値と比較すると、前者は+0.08%、後者は-0.14%で、ほぼ満足すべき結果であると考えられる。

6.2.2 滴定形式の測定⁵⁾

THAM系の求める反応熱 ΔH は(23)式で示されるが、滴定形式で測定するために次のように分けて実験をした。



(24)式で、THAMの水への溶解熱 ΔH_s を測定後、引き続いてHClで滴定をして(25)式の反応熱 ΔH_N を測定する。次いで、同じHCl滴定液で水への希釈熱 ΔH_D を測定する。(25)、(26)式は滴定形式の測定である。各値から算術的に(27)式に従って計算すると、 0.25 g の

$$\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_N - \Delta H_D \quad (27)$$

THAMを 50 cm^3 の 0.1 mol dm^{-3} HClに加えたときの ΔH がえられる。測定結果は、 $(245.68 \pm 0.98) \text{ J g}^{-1}$ ($(29.75 \pm 0.12) \text{ kJ mol}^{-1}$)であった。

6.3 全発生熱量の測定 - KCl の水への溶解熱 (吸熱系)

KCl の水への溶解エンタルピーは Montgomery ら¹⁾ によれば、 298.15 K で水 1110 mol に KCl を 1 mol 溶解したとき、すなわち最終濃度 $0.0500 \text{ mol kg}^{-1}$ の値で示してある。その試料 KCl が測定前に 600 K 以上に加熱されているか、いないかにより、溶解エンタルピーの値が異なる。前者では、 $(17.5360 \pm 0.0034) \text{ kJ mol}^{-1}$ 、後者では、 $(17.4992 \pm 0.0059) \text{ kJ mol}^{-1}$ で、その差は $(0.0368 \pm 0.0068) \text{ kJ mol}^{-1}$ であるという。THAM と同様に Chronological plot も報告してあるが、本報告の一連の実験では 110°C で、 $3 \sim 4 \text{ h}$ 加熱乾燥しているに過ぎないので、後者を文献値とした。

バッチ形式で、THAM のときと同様の実験を行うと $(17.58 \pm 0.08) \text{ kJ mol}^{-1}$ ³⁾ と $(17.56 \pm 0.07) \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁴⁾ の溶解熱がえられ、文献値のそれぞれ $+0.46\%$ と $+0.34\%$ であった。+の偏りはあるが、一応満足な結果であると考えている。

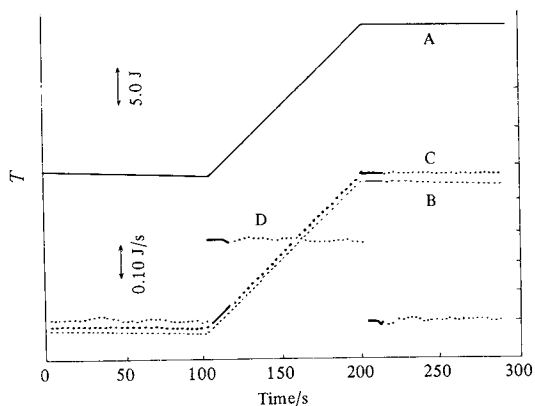


Fig. 7 Temperature variation shown as outputs of the analog computation circuit and microcomputer and estimated instantaneous heat effect. The scales indicated between two arrows near A and D corresponded to the total heat and the instantaneous heat effect, respectively.

6.4 発熱速度の測定⁶⁾

本研究では、ステップ状で q 一定の発熱が起きたときの追従の速さを検討することを目的にしたので、発熱は化学反応によらず、電熱を用いた。アナログ微分回路では、好結果がえられにくいので、データ処理法としてアナログ演算法と数値計算法の両利点を用いたハイブリッド法によりオンライン処理を行った。えられた結果を Fig. 7 に示した。アナログ演算回路は、Fig. 2 と同じで、その出力は Fig. 7 の A に示す。電圧と t を組にしてマイコン (汎用 8 ビット CPU 機) に 0.5 s 毎に取込んだ後、X Y プロッターへ出力したのが、B, C, D である。B は A を取込んだままの値、C は狭い範囲で線形最小二乗法によってベースラインの補正を行った値である。新しいデータを取込むたびに、発熱開始、終了のような変化が、ノイズレベルを越えて生じたかどうかを判定し、検出したときは戻って正確に算出する方式をとった。プログラミング言語に、BASIC を使ったが、次のデータ取込みまでに計算を終える必要があるため、機械語のサブルーチンで高速化をはかった。計算結果の出力が D である。 $0.1 \sim 0.3 \text{ J s}^{-1}$ 程度の q の範囲で Q が $4 \sim 24 \text{ J}$ の測定を行うと、ばらつきは Q では 0.6% の相対標準差 (RSD) であり、最終的にえられる q の実測値は 1.1% (RSD) であった。

7. おわりに

測定法および作製した熱量計の妥当性と定量性を検討するために、標準的熱量として推奨されている THAM と HCl の反応熱、KCl の水への溶解熱を測定した。文献値との比較においては、ほぼ満足すべき結果がえられた。さらに、応答の速さを調べるために、ステップ状の熱現象に対する発熱速度を求めると、速い変化にも一応追従している。以上の検討から、測定法、熱量計ともに定量性はほぼ妥当と考えられる。

分析化学における定量分析法として酸塩基滴定、沈殿生成反応への適用を試みた。しかし、Instrumentation の立場からは、すべて一般的な取扱いと汎用性を指向しているので、もっと広く反応カロリメトリーとしての適用にも耐えるものと考えている。有機溶媒中の構造の研究、異性化の熱挙動、イオン交換熱の測定などの例もあるが、これら応用例については稿を改めて報告したいと思っている。

参 考 文 献

- 1) R.L. Montgomery, R.A. Melaugh, C.-C. Lau, G.H. Meier, H.H. Chan and F.D. Rossini, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 915 (1977).
- 2) M. Nakanishi and S. Fujieda, *Anal. Chem.* **44**, 574 (1972).
- 3) S. Fujieda, *Thermochim. Acta* **126**, (165) (1988).
- 4) S. Fujieda and M. Nakanishi, *Thermochim. Acta* **94**, 277 (1985).
- 5) M. Nakanishi and S. Fujieda, *Thermochim. Acta* **43**, 189 (1981).
- 6) S. Fujieda and M. Nakanishi, *Thermochim. Acta* **111**, 167 (1987).
- 7) S.R. Gunn, *J. Phys. Chem.* **69**, 2902 (1965); E.W. Wilson, Jr. and D.F. Smith, *Anal. Chem.* **41**, 1903 (1969).

日本熱測定学会編集

熱・温度測定と熱分析 シリーズ発行所 **科学技術社**東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル
電話 03-815-8163 振替東京3-13592 〒113

1982年版

¥4200 (送料別) <会員特価¥4000>

— 溶液熱力学特集と進歩総説 —

- I.1 界面活性剤/水/油系の臨界溶解現象とその応用
(横浜国大) 国枝博信, 篠田耕三
- I.2 高压下の溶液熱力学
(立命館大) 鈴木啓三, 澤村精治
- I.3 Thermodynamic Investigations of Nucleotide Binding to Proteins
(Utah State Univ.) Neal Langerman

- I.4 計算機実験による溶液の熱力学的性質の研究
(京大) 中西浩一郎

II 進歩総説

- II.1 サーモトロピック低分子液晶の熱的性質
(阪大) 徂徠道夫
- II.2 蒸発熱・昇華熱 (宮崎大) 草野一仁
- II.3 高分子固体の熱力学 (東工大) 野瀬卓平
- II.4 酸化物核燃料の熱分析 (東工大材研) 斎藤安俊

1981年版

¥4500 (送料別) <会員特価¥4000>

I. 界面熱力学

- I.1 界面熱力学—序— (岡山大理) 森本哲夫
- I.2 熱測定による固体表面のキャラクタリゼーション
(豊橋技科大) 堤 和男
- I.3 Thermodynamics of the Hydrogen + Palladium System (Bristol大) D.H. Everett
- I.4 界面活性剤溶液の熱力学 (京大理) 池田勝一

II. 進歩総説

- II.1 熱測定、熱分析へのマイコンの応用—ハードの問題—
II.1.1 反応カロリメトリー、非反応カロリメトリー
(お茶女大) 藤枝修子

- II.1.2 熱重量測定 (島津) 丸田道男
- II.1.3 示差熱分析装置、示差走査熱量計
(理学) 桃田道彦
- II.1.4 熱機械試験機の進歩とマイクロコンピュータの応用 (真空理工) 岸 証
- II.2 生物カロリメトリー (電機大) 権田金治
- II.3 非電解質水溶液の熱量測定 (京大工) 東原秀和
- II.4 非電解質溶液のカロリメトリー—I 低分子溶液
(阪市大理) 村上幸夫
- II.5 非電解質溶液のカロリメトリー—II 高分子溶液の希釈熱 (阪工大) 影本彰弘, 馬場義博
- II.6 高分子固体の熱分析 (九大工) 高見沢徹一郎

1980年版

¥2300 (送料別) <会員特価¥2000>

1. 金属水素化合物のエネルギー変換機能と高压熱分析
(化技研) 小野修一郎
2. 熱化学法による化学プロセスの省エネルギー
(東大工) 吉田邦夫, 亀山秀雄
3. Determination of Kinetic Parameters by Thermal Methods
Pierre C. Gravelle

4. Association Phenomena in Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium
(Ben-Gurion Univ.) Jaime Wisniak
5. ソビエト連邦における熱化学の進歩
(Moscow State Univ.) V.P. Kolesov
(共訳) (阪大理) 崎山 稔, 松尾隆祐