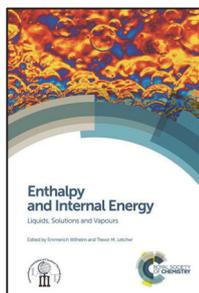


## 【 新刊紹介 】

**Enthalpy and Internal Energy:  
Liquids, Solutions and Vapours**

Emmerich Wilhelm, Trevor Letcher 編  
 発行 Royal Society of Chemistry,  
 Cambridge, 英国  
 A4 版  
 ISBN 978-1-78262-711-1  
 発刊日 2017年9月15日  
 定価 £199

本書は同じ編者が同じ発行所から、2010年に“Heat Capacities: Liquids, Solutions and Vapours”, 2015年に“Volume Properties: Liquids, Solutions and Vapors”として出版されたシリーズ3冊目の本である。各章のタイトル・著者・概要は発行所のホームページから参照できるので (URL: <http://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-1-78262-711-1>) 参考にしていただきたい。全23章、600ページ余で、liquids, solutions, vapoursのエンタルピー・内部エネルギーに関する化学熱力学の全領域をカバーする。IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) の化学熱力学委員会の活動を受け継いだ IACT (International Association of Chemical Thermodynamic) の援助の元、各分野の専門家が分担執筆している。日本からは、本学会の近畿大学・木村隆良先生が、第7章“Thermodynamic Studies of Inclusion Compounds of Cyclodextrin”と第8章“Thermodynamic Studies of Chiral Compounds”を担当され、 $\alpha$ ,  $\beta$ -シクロデキストリンが様々な分子を包接した化合物を形成する際のエンタルピー、キラル化合物間の相互作用等について詳細に議論している。これらを含み、本書の対象とするのは、イオン液体を含む様々な液体状態、各種の混合溶液から植物・昆虫 (第13章) までをカバーし、また、装置・測定法から理論・各種モデルまで最新の研究成果を紹介している。このような本書の全てを適切に紹介することは評者の能力を遥かに超えているし、実際に会員諸氏が本書を読む場合も各自の興味を持つ部分を重点的に読むことになると思うので、以下では、評者が個人的に本書の特徴と感じた部分を記したい。

生命活動を始め多くの化学反応は液体・溶液状態で進行し、この状態での平衡定数や反応速度定数の温度依存性を決める熱力学量が、本書のテーマのエンタルピーや内部エネルギーである。また、熱力学第一法則 (エネルギー保存則) から、化学変化に伴う熱を測定することで、圧力一定条件であれば系のエンタルピー変化を、体積一定条件であれば系の内部エネルギー変化を直接観測できる。エンタルピーや内部エネルギーは系を構成する粒子間の相互作用を敏感に反映するため、エンタルピーや内部エネルギーという巨視的な熱力学量に基づいて、van der Waals 相互作用、水素結合などの微視的な分子間相互作用を議論することが可能となる。本書が、このような重要な研究対象に関する、重要かつ信頼できる熱力学量についての最新の研究を系統的に紹介・解説していることは大変価値がある。

まず、編者の Wilhelm 教授による第1章“Internal Energy and Enthalpy: Introduction, Concepts and Selected Application”

では、全体の1/10のページを使って、基本的な熱力学関数と実際の熱力学的記述を行うための独立変数の変換 (Legendre transformation) や、混合による効果の記述法が詳細に示されている。熱力学そのものは普遍的であるにも関わらず、適用する対象によって、用語や記法が異なることによる混乱を防ごうという著者の熱意が伝わってくる。

熱容量やエンタルピー変化を直接評価できる断熱型熱量計として、第3章“Enthalpy Measurements of Condensed Matter by Peltier-element-based Adiabatic Scanning Calorimetry (pASC)”でペルチェ素子を用いた断熱走査熱量測定法 (pASC) を取り上げ、昇温速度 ( $dT/dt$ ) ではなく熱流 ( $dQ/dt$ ) を一定とする手法の特徴が述べられている。この手法の有用性は本書の第9章“Temperature Dependence of the Enthalpy of Alkanes and Related Phase Change Materials (PCMs)”, 第14章“Temperature Dependence of the Enthalpy Near Critical and Tricritical Second-order and Weakly First-order Phase Transitions”, 第19章“Excess Enthalpies for Binary Systems Containing Ionic Liquids”でも示されている。また、第23章“Measurement of Heat Capacity and Phase Transition Enthalpy for Condensed Materials by Precision Adiabatic Calorimetry”では、オーソドックスな断熱熱量測定法による新しい装置とそれを用いたイオン液体の熱容量測定結果が紹介されている。

本書では、エンタルピー・内部エネルギーに関する理論や解析モデルに関するトピックスも数多く取り上げられている。第4章“Isothermal Titration Calorimetry”では、現在 ITC で分子間相互作用評価を行うときに広くに用いられている近似についての問題点が指摘され改善法が議論されている。また、重要な分子間および分子内相互作用として水素結合を扱う理論として第6章“Energetic Effects in Hydrogen-bonded Liquids and Solutions”, 第22章“Molecular Thermodynamics of Solutions”が挙げられる。また、様々な相互作用に基づいて混合エンタルピーを予測する手法に関する第21章“Correlation and Prediction of Excess Molar Enthalpies Using DISQUAC”も興味深い。

内部エネルギーや内部圧力 (internal pressure) に関する3つの章、第15章“Yang-Yang Critical Anomaly”, 第16章“Internal Pressure and Internal Energy of Saturated and Compressed Phases”, 第18章“Internal Pressure of Liquids: A Review”も本書の特徴と考えられる。

評者の専門分野に近い生体分子に関する topics として、第11章“Titration Calorimetry and Differential Scanning Calorimetry of Lipid-Protein Interactions”で、アポリポ蛋白質 A-1 と脂質膜との相互作用の DSC と ITC を用いた研究が紹介されている。また、第12章“Biocalorimetry: Differential Scanning Calorimetry of Protein Solutions”では、蛋白質の平衡論的な2状態熱転移や安定な中間体を含む多状態熱転移、リガンドとの解離を伴う熱転移や非平衡論的な熱転移について解説している。また、先に紹介した第13章“Biocalorimetry of Plants, Insects and Soil Microorganisms”では、植物・昆虫・微生物の出す代謝熱を測定することで生命活動やその環境適応などが議論されている。

本シリーズは、熱容量という自由エネルギーの2階偏微分量から始まり、体積、エンタルピーという1階偏微分量がテーマとなっている。すると次は、エントロピーか、あるいは自由エネルギー・化学ポテンシャルであろうか。これらについて、本書と同様、幅広い対象について最新の研究を系統的に纏めた続巻が発刊されるのを大いに期待したい。

(長岡技術科学大学 城所 俊一)