

論文

溶液用疑似伝導型熱量計の開発と水溶液系への応用

小川 英生^{a,*}, 菅原 優一^a, 國分 賢一^b, 小塚 恭祐^a, 徳田 夏貴^b^a 東京電機大学理工学部理学系^b 東京電機大学理工学研究科理学専攻

(受取日: 2021年3月22日, 受理日: 2021年4月1日)

Development of Quasi-Conduction Type of Calorimeter for Solution and Applications to Systems of Aqueous Solutions

Hideo Ogawa^{a,*}, Yuichi Sugawara^a, Kenichi Kokubu^b,
Kiyosuke Kozuka^a, and Natsuki Tokuda^b^a Division of Science, School of Science and Engineering, Tokyo Denki University^b Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Denki University

(Received Mar. 22, 2021; Accepted Apr. 1, 2021)

A simple design of quasi-conduction type of calorimeter has been developed and constructed using cheap parts and commercially available equipment to measure enthalpy of dissolution, titration or mixing of liquid easily. Heat change of the calorimeter could be calculated from detected temperature change on mixing of liquids by Wheatstone bridge circuit with thermistor temperature sensor. Resolution and reproducibility were estimated to be less than 0.03 J in observed heat and 0.6 %, respectively, from linearity test using the calibration heater. Result of enthalpy of dissolution of 1-propanol in water at infinite dilution was 10.52 kJ mol⁻¹, which agreed with IUPAC standard value within 3.5 %. To demonstrate the applicability to education, academic study and industrial development, the apparatus was used in three types of measurements. From the study of enthalpy of dissolution of ethanol in aqueous salt solution, weakened solvation enthalpy of ethanol in water was observed by adding CaCl₂ rather than adding MgCl₂. In application of titration measurement for neutralization of acid with aqueous NaOH base, oxalic acid and phosphoric acid show different values for equivalent neutralization heat at each different dissociation step of ionization equilibrium. In the measurement of enthalpy of mixing, endothermic heat was detected for mixing of LiCl + NaCl aqueous solutions, regardless of exothermic heat for LiCl + all the other salts.

Keywords: Quasi-Conduction Type Solution Calorimeter, Enthalpy of Dissolution, Enthalpy of Neutralization, Titration Enthalpy, Enthalpy of Mixing, Aqueous Solution of Alkaline Metal Chloride

1. はじめに

静的熱測定は一般に、① 市販熱量計が高価、② 装置の構造が複雑で、③ 実験に長時間を要し、④ 精度を上げるには測定者に熟練が必要である。研究開発に DSC などの動的な熱分析が幅広く応用されているにもかかわらず、上記①から④の4つの特質は静的熱測定の研究開発における普及への阻害要因となっている。大学の物理化学の学生実験の場合、恒温壁型熱量計を用いる静的熱測定テーマが古くから採用されており、^{1,2)} 小川も比較的簡単に自作できる恒温壁型熱量計を物理化学実験の教科書で紹介し、本誌の解説論文でも記述した。^{1,4)} 恒温壁熱量計は構造が単純で安価に自作できる場合もあり阻害要因の①と②は当てはまらないが、③と④が強く当てはまる測定機構である。恒温壁型による測定は、反応後の冷却曲線補正を行う疑似断熱熱量計と言える動作原理であり、反応後の試料物質と容器の

定圧熱容量の温度積分を測定していることになる。中等教育では保温材で包んだ容器で熱容量測定を行ってきた。⁵⁻⁶⁾ 混合・反応後の温度変化のベースラインへの緩和を迅速に電子計測して測定時間を早める報告があるが、⁷⁾ 冷却曲線は一定時間記録するため測定に時間を要し、測定時間が経つ間に始点と終点で温度の平衡条件が変動することが精度低下を招く原因の一つと考えられる。また、デュワー瓶を用いるため試料温度を目的測定温度に正確に合わせにくい。

一方、伝導型熱量計の上記③④の阻害要因は小さい。融解熱を利用する蓄熱材の評価の分野では、試料容器内外の温度差から熱伝導量を求め、それを時間積分する温度履歴法が行われているが、⁸⁾ この方法は疑似的な伝導熱量測定とみなすことができる。固体の融解熱を測定する場合は容器内に大きな温度分布が生じ複雑な補正が必要となるが、⁹⁾ 試料が熱容量の大きな流体である液体であれば、かき混ぜによって温度分布の問題が大きく軽減されると期待される。

本研究では、構造上は熱伝導の良い恒温壁型でありながら、温度差から熱量測定する疑似的な伝導型熱量計の溶液試料への応用の可能性を調べるため、比較的安価な材料で簡単に製作できる溶液用伝導型熱量計を開発し、いくつかの水溶液系に応用した。感熱体として高感度なサーモモジュールを使用しないため、構造は単純となったが分解能の低下が予想されるので、どの程度の応用測定にまで用いることができるか実例を示すことが、静的熱測定の研究開発への普及のため効果的と考えられる。従って混合方法の異なる3種類の水溶液系の測定に応用した。

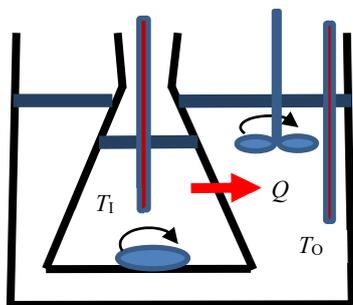


Fig.1 Principle diagram of quasi-conduction type of calorimeter for liquid solution. A glass flask set in the water thermostat is used as a solution cell. Heat conducted to outside from inside of the cell, Q is proportional to the temperature difference between inside and outside of the cell, T_1-T_0 .

2. 疑似伝導熱量計動作原理

Fig.1 の熱量計の動作原理を考える。圧力一定において容器内の試料のエンタルピー変化 ΔH は、容器から外界へ伝達した全熱量に負号を付けた $-Q_{\text{Total}}$ と等しいため、伝導型熱量計では熱伝導速度を時間積分して求められる。

$$\Delta H = -Q_{\text{Total}} = -\int_0^{\infty} \frac{dQ}{dt} dt \quad (1)$$

ここで、試料容器の微小表面積 dA における容器の単位表面積当たり単位厚さ当たりの熱伝達係数を κ 、ある容器内側の表面点において、表面と恒温槽との温度差と容器の厚さをそれぞれ ΔT と b とすると、熱伝導速度は次式で表される。

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa \int_0^S \frac{\Delta T}{b} dA \quad (2)$$

ここで S は試料溶液が接している容器の内側の全表面積である。試料が溶液の場合、大きな熱容量と高い熱伝導性を持ち、しかもかき混ぜる事によって容器内の温度を速やかに均一にすることができる。従って、(2)式は次式のように平均値でおきかえることができるものとする。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\kappa S \Delta T}{b} \quad (2')$$

このように、容器内の中心点の温度を平均温度と見なすことで、恒温槽中の熱伝導の良い恒温壁熱量計は、疑似的に伝導型熱量計のように熱量を求めることが可能となるので、この方式の熱量計を本論文では‘疑似伝導型熱量計’と呼ぶことにする。(2')式を(1)式に代入し、定数項を熱量計係数 ε とおくと、

$$Q_{\text{Total}} = \frac{\kappa S}{b} \int_0^{\infty} \Delta T(t) dt = \varepsilon \int_0^{\infty} \Delta T(t) dt \quad (3)$$

の関係が得られ、試料溶液と恒温槽との温度差を時間積分することで熱量が求められる。ここで、容器の熱容量を無視すると、試料全体の定圧熱容量は Q_{Total} と、

$$C_p = -\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P=\text{Const.}} \approx \frac{Q_{\text{Total}}}{\Delta T_{t=0}} \quad (4)$$

の関係がある。第一等式を微分方程式に書き直すと、

$$d\Delta T = \frac{dQ}{C_p} \quad (4')$$

エンタルピー変化により、セルの温度は一瞬にして立ち上がるかと仮定し、この時間を $t=0$ とすると、(4)式第二等式より、 $\Delta T_{t=0} = Q_{\text{Total}}/C_p$ の関係 (初期条件) がある。(4')式を時間 0 から t まで定積分し、初期条件と(3)式の関係を使うと温度の時間変化の関係式 (冷却曲線) が得られる。

$$\Delta T(t) = \frac{1}{C_p} \left\{ Q_{\text{Total}} - \varepsilon \int_0^t \Delta T(t) dt \right\} \quad (5)$$

両辺を時間で微分すると、エンタルピー変化後の容器温度の恒温槽温度への緩和曲線の傾きが得られる。

$$\frac{d\Delta T}{dt} = -\frac{\varepsilon}{C_p} \Delta T \quad (6)$$

即ち、試料の熱容量が大きいと温度差はまだ大きい場合でも曲線の傾きは小さくなる。この微分方程式を解くと温度緩和曲線の理論式が得られる。

$$\frac{d\Delta T}{\Delta T} = -\frac{\varepsilon}{C_p} dt \quad (7)$$

$$\Delta T(t) = \Delta T_{t=0} \times e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (8)$$

ここで、 $C_p/\varepsilon = \tau$ とおいた。 τ は熱時定数とよばれ、(3)式より次式の関係で与えられるので、設計時に試料容器の τ を見積もることができる。

$$\tau = \frac{C_p b}{\kappa S} \quad (9)$$

伝導型熱量計では反応や混合時のサーモグラムを記録し、出力のベースラインからの立ち上がりを積分してピーク面積を求める。その際、熱時定数 τ と熱量計が高い温度差 ΔT を持続する時間とは比例関係にある。目標精度を 0.3% として精度を落とさずに迅速に実験を行うのに適当な時定数は、PC のデータ取得のタイマーの精度が 0.1 s の場合、十分なかき混ぜ速度において 40~60 秒程度と考えられる。

3. 熱量計の開発

3.1 装置の構造

装置は **Fig.2** に示したように恒温槽の温度ゆらぎの影響を小さくするため双子型とし、試料セルと参照セルには市販の 30 mL 三角フラスコを用いた。フラスコの底板に水中スターを取り付け、上板との間をステンレスねじ切り棒で連結してセル固定枠を作り、中板でフラスコを押さえて固定する構造とした。温度センサとしては早い応答性を得るため始め熱電対を試験したが、中和熱測定でも再現性は 7% 以下と大きく、熱量の大きな系に対しても十分な感度を得られなかった。応答性を下げずに高感度とするため。ガラス細管に医療用カテーテル型サーミスタ (立山科学) を挿入したプローブをセルのシリコン栓に固定した。感度が向上したことで再現性は 2J 以上の熱量に対し 0.6% 以下に向上した。二つのセンサを自作のホイートストンブリッジ回路に接続し、乾電池の電源により生じる温度差に対応した電位差を直流差動アンプ (東京理工, CA-25F) に入力した。アンプ出力はデジタルマルチメーターで A/D 変換し、3.0 秒間隔 (分解能 0.1 秒) で PC の Excel へ時間と共に取り込んだ。熱変化に伴うサーモグラムのピーク面積は、混合またはジュール熱発生前と後の安定時間後のベースラインの時間平均値からの差をシンプソン法で時間積分した。

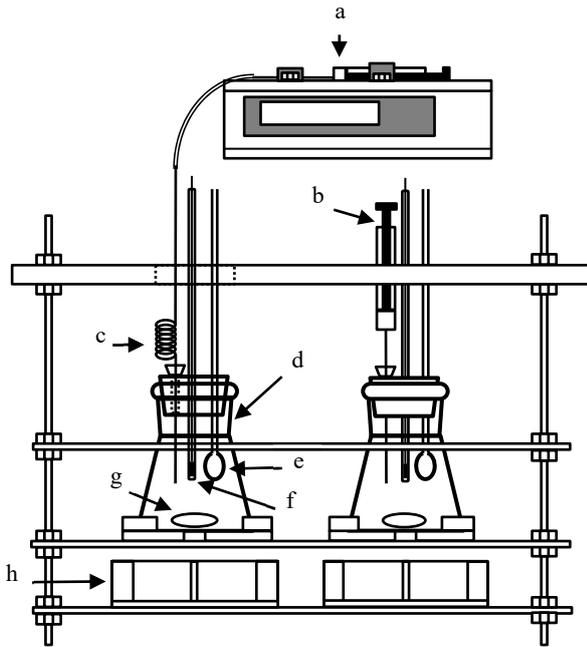


Fig.2 Design of calorimetric unit of constructed quasi-conduction calorimeter for solution. Parts; a: syringe-pump, b: gas-tight syringe, c: heat exchanger of inlet tube, d: 30 mL Erlenmeyer flask with Silicone rubber plug, e: 100 Ω metal film resistor in Teflon tube, f: thermistor probe in 2.0 mmφ glass tube, h: waterproof stirrer, g: Teflon rotor.

その際、フィッティング関数は用いないで、PCのデータ処理飛び(欠格時間)の影響を防ぐため、3秒ごとの各出力をその出力の時間の高さとして前の時間の出力との台形部分の面積を求めて積算した。検量ヒーターには100Ω金皮抵抗を用い、テフロン収縮チューブで絶縁したものをセルのシリコン栓に取り付けた。電気検量回路は書籍に既報のものを製作した¹⁰⁾。熱量計ユニットは温度ゆらぎ 1×10^{-3} K以下の自作水恒温槽に収めた。同程度の安定性と水槽容量の恒温槽は市販されている。

3.2 特性評価

3.2.1 安定性と熱時定数

無熱状態のベースラインは温度換算 5×10^{-5} K以下と安定であった。熱変化後の安定化時間を客観的に判断するため、セルの冷却曲線の熱時定数を、以前フロー伝導型熱量計の開発で行った混合後定常状態となる時間決定¹¹⁾と同様の方法で決定した。(8)式の温度差 ΔT を出力のベースラインからの立ち上がり ΔV に置き換え、対数を取ると次式となる。

$$-\ln \frac{\Delta V(t)}{\Delta V_0} = \frac{t}{\tau} \quad (10)$$

ここで、 ΔV_0 は $t=0$ と設定したときの値である。ヒーター加熱後の冷却曲線から求めた(10)式左辺の値を時間に対してFig.3にプロットした。傾きの逆数から求めた熱時定数は54秒であった。このときかき混ぜ速度が遅いと時定数が長くなり温度の揺らぎが大きくなることを確認したため、測定は安定な出力の得られる一定のかき混ぜ速度で行った。(8)式より時定数の9.2倍の時間で99.99%熱緩和するので、この試料量、かき混ぜ速度の安定化時間を9分とした。混合または反応後、安定化時間経過後の出力を熱変化後のベースラインとした。実際に1-プロパノールの水への溶解熱(標準系)測定で得られたサーモグラムをFig.4に示した。溶解前と後のベースラインはほとんど0Vで完全に一致した。

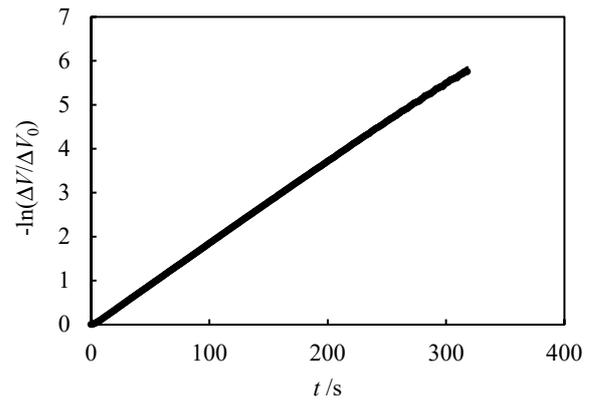


Fig.3 Plot of $-\ln(\Delta V/\Delta V_0)$ of cooling thermogram after electrical heating against time, t to estimate the time constant of the cell according to Eq.10 in the text.

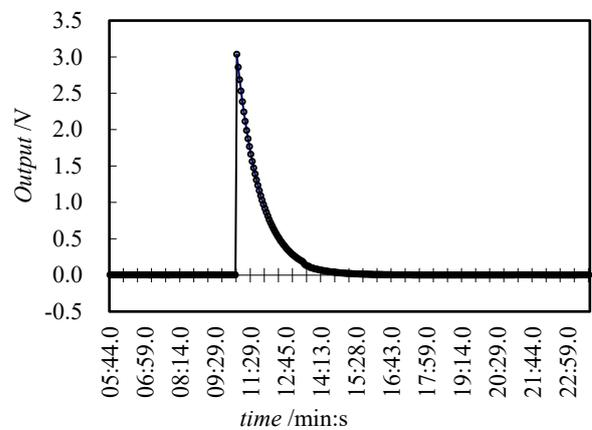


Fig.4 Recorded thermogram obtained at measurement of enthalpy of dissolution of 1-propanol in water by constructed calorimeter.

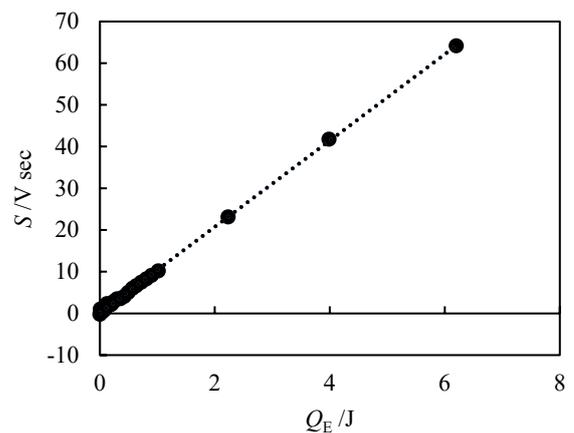


Fig.5 Linearity between electrical joule heat, Q_E and integrated values of output difference from baseline, S obtained for constructed calorimeter.

3.2.2 直線性と熱分解能

セルに水を入れて電気検量ヒーターからの投入ジュール熱 Q_E (J)を変化させて得られた出力電圧のピーク面積 S (V sec)をFig.5にプロットした。結果から十分な直線性があるように見えるが、熱量計の精度は出力ピーク面積当たりの熱量 Q/S の再現性によって決まるので、Fig.6に検量定数 $\epsilon = Q_E/S$ の平均値からの偏差を投入熱量に対して片対数プロットした。結果よりこの熱量計の精度は5 J以上

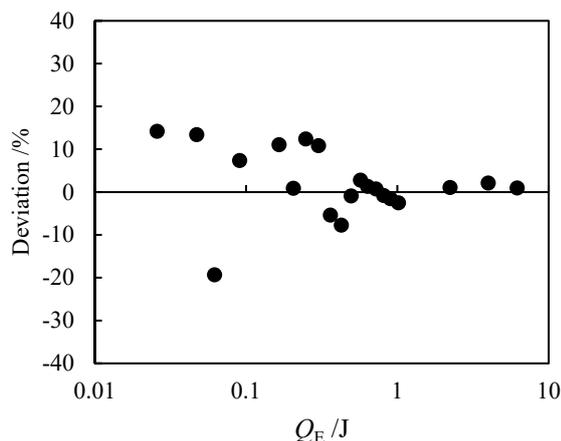


Fig.6 Deviation plot of the electrical calibration constant, Q_E/S from the average value against the electrical heat, Q_E .

のジュール熱に対して $\pm 0.6\%$ 以内であり、これより小さい熱量に対しては検出分解能により精度低下が大きくなっている。分解能の誤差は 0.5 J の熱量に対して 6% のバラツキがあることから 0.03 J と見積られる。この原因として熱量が小さいとき容器内の水の温度変化がベースラインの安定性に対し十分大きくないことと、温度検出回路の検出限界のためと考えられる。

4. 実験

4.1 試料

実験に用いた純水、エタノール、1-プロパノール、 1.00 M 塩酸標準液、シュウ酸二水和物、リン酸、水酸化ナトリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム六水和物、塩化カルシウム六水和物はすべて和光純薬工業社製特級試薬をそのまま用いた。アルコールの純度は液相 TSG-1 を用いたガスクロマトグラフにより $99.8\text{ mol}\%$ 以上であることを確認した。

4.2 装置

熱量測定には開発した疑似伝導型熱量計を使用した。中和滴定熱測定の水酸化ナトリウム水溶液注入はシリンジポンプ (HARVARD, Pump11 Elite) で行い、pH 測定は pH メーター (HORIBA, F-72) で行った。

4.3 測定方法

溶解熱測定では、溶媒を試料容器に、溶質をガスタイトシリンジに入れ Fig.2 の b のように針を容器上部の GC 用シリコンセプタムに刺してセットした。シリンジの先端部と後部は漏れや注入残しが少なくなるよう一定の空気層とした。シリンジの本体大部分が恒温槽水に浸かるよう熱測定ユニットを恒温槽に漬け、かき混ぜを開始した。安定化時間の 2 倍ほど待って、データ取得を開始した。溶解前ベースラインを 5 分以上、溶解し安定化時間後の溶解後ベースラインを 5 分以上取得するように記録した。溶解に伴うサーモグラムの溶解時点前と溶解後安定化時間後のベースラインの時間平均からの差をシンプソン法で時間積分した。溶解測定後、サーモグラム上で溶解時と同程度の面積となるよう、一定電流を検量ヒーターに流し、電流値と通電時間を計測した。加えた溶質量は溶解前後にシリンジの質量を秤量して求めた。

中和熱測定と混合熱測定では、試料容器に酸または第一成分溶液を少なめにセットした。塩基水溶液または第二成

分溶液はマイクロシリンジポンプを用いて一定量ずつ熱交換チューブを通して注入した。中和滴定では 0.1000 M 塩酸、 0.0500 M シュウ酸または 0.0500 M リン酸を試料容器にセットし、シリンジポンプより 1.000 M 水酸化ナトリウム水溶液を少量ずつ注入し、注入ごとに容器内の溶液の pH を測定した。混合熱測定では 1.000 mol kg^{-1} の第一成分のアルカリ金属塩化物水溶液に同濃度の第二成分の塩水溶液を逐次混合した。高濃度の混合比を測定する場合は試料容器にセットする成分とシリンジポンプで加える成分を逆にした。電気的検量は容器の溶液量で検量定数が変わるため、一回ポンプで加えたピークの測定後、毎行行った。

4.4 熱量算出

溶解、滴定または混合におけるピーク面積を S_{mix} 、電気的検量で得られたピーク面積を S_{calib} 、投入したジュール熱を Q_E とし、熱量 Q を次式で求めた。

$$Q = S_{\text{mix}} \times Q_E / S_{\text{calib}} \quad (11)$$

5. 結果と考察

開発した疑似伝導型熱量計により、標準系を測定した後、第二成分溶液の混合方法の異なる三つの溶液系の測定を行った。

5.1 標準系の測定

最終的な熱量計の精度検定として IUPAC によって推奨されている 1-プロパノールの水への溶解熱測定を 298.15 K で行った。¹²⁾ 1-プロパノールは Fig.2 の b のように取り付けたガスタイトシリンジで加えた。結果を溶解後の濃度に対して Fig.7 にプロットしたように、無限希釈溶解エンタルピー $\Delta_{\text{sol}}H_m^\infty$ の値は 10.52 kJ mol^{-1} であり、IUPAC の標準値 10.16 kJ mol^{-1} と 3.5% 差があった。¹²⁾ これは、検量ヒーターのジュール熱の一部が試料に伝わらずに接続しているリード線に逃げていることによると考えられる。他の信頼できる文献値のある系でも同じ割合の誤差が確認できるなら、この過剰分を補正係数で補正することが可能であるが、本論文では補正は行わないこととした。また、低濃度ほど加える試料量が微量となり溶質量の誤差が増大する上、溶質量に比例する熱量も小さくなっていくことから系統誤差が大きく現れると考えられる。溶解エンタルピーは低濃度で溶液濃度に余り依存しないため、このような分解能と確度が十分高くない熱量計では、結果を無限希釈に外

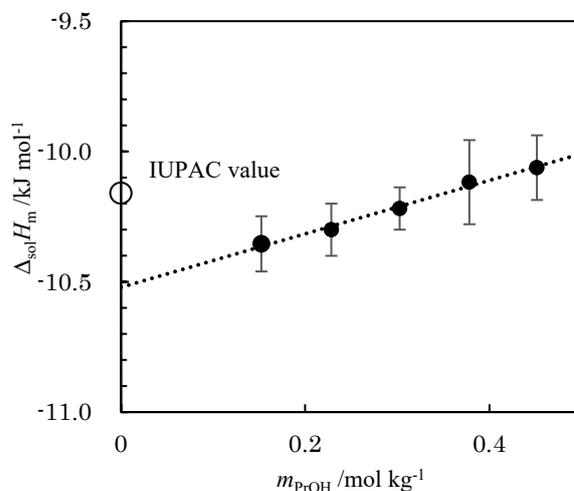


Fig.7 Plot of molar enthalpy of dissolution of 1-propanol, $\Delta_{\text{sol}}H_m$ in water at 298.15 K measured by constructed calorimeter with IUPAC value¹²⁾ against molarity of 1-propanol, m_{PrOH} .

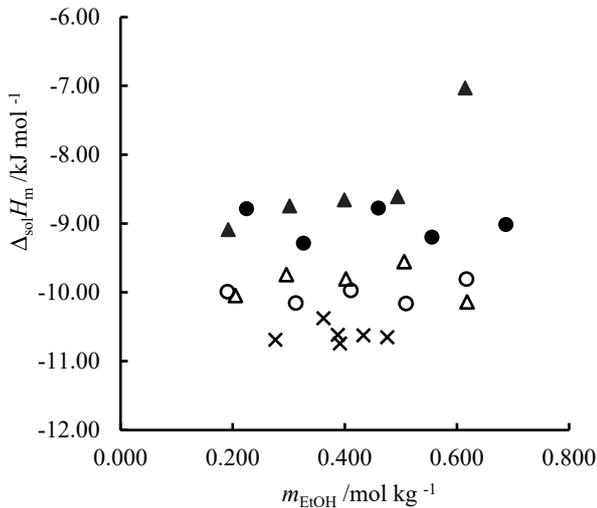


Fig.8 Plots of average values of molar enthalpies of dissolution of ethanol, $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$ at dilute concentration in aqueous salt solution at 298.15 K against molarity of salt, m_{salt} . Salts; ○: MgCl_2 , △: CaCl_2 .

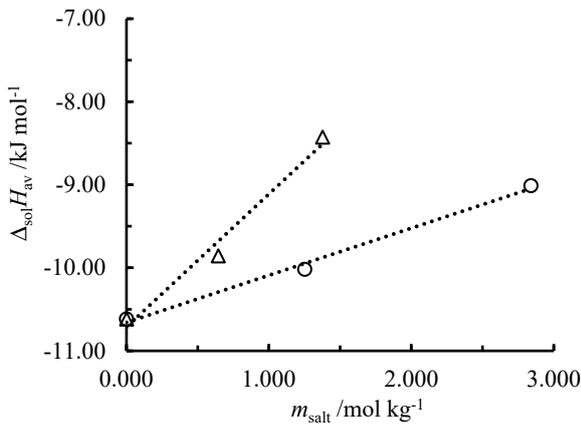


Fig.9 Plots of molar enthalpies of dissolution of ethanol, $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$ in aqueous salt solutions at 298.15 K against molarity of ethanol, m_{EtOH} . Solvents; ×: water, ○: 5% MgCl_2 , ●: 10% MgCl_2 , △: 5% CaCl_2 , ▲: 10% CaCl_2

挿すると系統誤差を大きくする。低濃度の平均値を見かけの値とする方が無限希釈の値より確からしい物性評価が行える。

5.2 エタノールの塩水溶液中の水和研究への応用

水溶液の溶媒に少量の有機液体を溶解する応用として、エタノールの MgCl_2 , CaCl_2 水溶液への溶解エンタルピー測定を行った。ミネラルウォーターは Ca^{2+} と Mg^{2+} の硬度で味が代わり、酒類の醸造においては硬度が酵母の働きに重要な影響を与えていると言われている。¹³⁾ 代表的な両親媒性分子であるエタノールをモデル分子として、この水和に及ぼす金属塩の影響を明らかにすることができれば装置の応用範囲を食品、飲料工業や製薬分野にも広げられると期待される。エタノールの水および 5.0 wt% と 10.0 wt% 塩水溶液への溶解エンタルピー測定結果をエタノールの質量モル濃度 m_{EtOH} に対して **Fig.8** に示した。標準系の測定結果と同様、エタノール希薄濃度で溶質濃度依存性の有意性が十分でないため、エタノールの低濃度における平均値を溶媒中の塩の質量モル濃度 m_{salt} に対して **Fig.9** にプロットした。塩の

同一物質質量添加では Mg 塩より Ca 塩の方が発熱 ($\Delta H_{\text{sol}} < 0$) の溶解エンタルピーの熱量をより大きく減少させている。溶解エンタルピーから蒸発エンタルピーを引くと溶媒とエンタルピーが得られるので、この結果は溶媒とエンタルピーが塩濃度に依存し、対イオンが共通 (Cl^-) なので Ca^{2+} の方が Mg^{2+} より依存性が大きいことをはっきり検出できている。この結果はタンパクの溶解性に及ぼす 2 族イオンの Hofmeister 系列¹⁴⁾ と逆になっている。これを明確にするには、部分モル体積など他の物性と合わせて、さらに検討が必要である。

5.3 中和熱滴定への応用

溶液の可逆反応の進行度決定や平衡の解析は成分濃度分析や pH の変化から行うことができるが、滴定熱量測定では、反応物の滴下に伴う熱量を測定することで同時に系のエネルギー状態の変化を知ることができる。酸・塩基の多段階解離する電離平衡の取り扱いが理論的に確立されており教科書に解説されているが、¹⁵⁾ 平衡定数を決めるのは熱力学的に各成分の活量であり水溶液中では分子やイオン各成分の水和エネルギーの変化によってその値が変化する。中和熱は熱量が大きく測定しやすいため古くから行われ標準系として推奨されてきた。¹⁶⁾ 感度の高くない疑似伝導型熱量計でも十分測定可能と期待されるため試作装置で塩酸、シュウ酸、リン酸の水酸化ナトリウムの滴定測定を行った。酸の放出できる水素イオン 1 mol 当たり換算した (当量当たり) 中和熱の積算値を加えた NaOH の物質質量比 (当量比) に対して **Fig.10** にプロットした。強酸-強塩基の組み合わせでは物質質量比が 100% まで直線的な変化を示し $-54.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ で一定となった。この値は、無限希釈中和エンタルピーの文献値¹⁷⁾ $-55.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ と 2.5% 以内で一致した。弱酸の滴定熱はブロードな変化を示し、加えた塩基のうちの一部は中和反応しないことを示し、水素イオン濃度が変化していることを示唆している。特にリン酸では等量の 8 倍の物質比を加えても完全に一定とならなかった。この関係は **Fig.11** の塩基注入後の溶液の pH に対する熱量のプロットを見るとわかりやすい。多段階解離では後段の解離ほど平衡定数が小さいため、1 段目 > 2 段目 > 3 段目と傾きが急であり、各段の解離中は pH が一定に保たれる弱酸の緩衝性を示している。各段の平衡が解離し終わってもう一段上の解離にさしかかる間、緩衝性が失われている。しかしこれまで述べた解釈は通常の滴定曲線からも可能である。

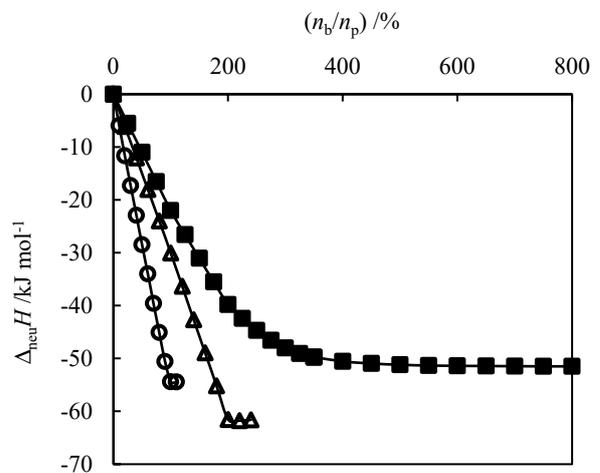


Fig.10 Plots of integrated enthalpies of neutralization of molar proton in acid, $\Delta_{\text{neu}}H$ against molar ratio of NaOH to proton, $n_{\text{b}}/n_{\text{p}}$ at 298.15 K. Acid; ○: HCl , △: $(\text{COOH})_2$, ■: H_3PO_4 .

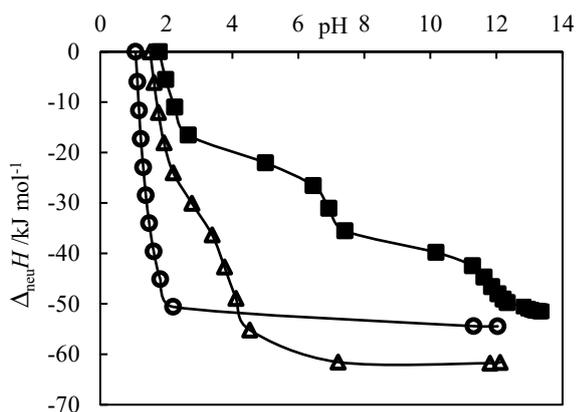


Fig.11 Plots of integrated enthalpies of neutralization of molar proton in acid, $\Delta_{\text{new}}H$ against pH of solution after titration at 298.15 K. Acid; ○: HCl, △: $(\text{COOH})_2$, ■: H_3PO_4 .

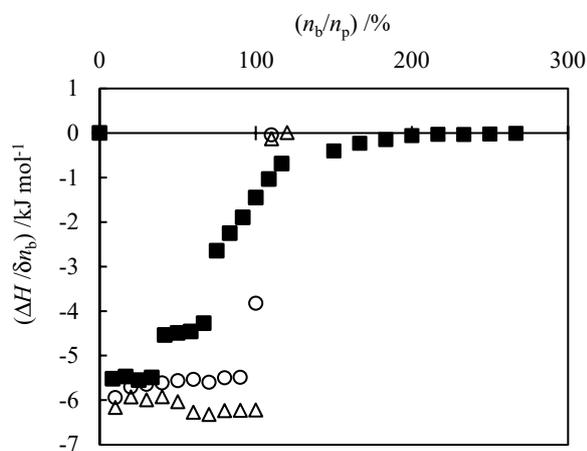


Fig.12 Plots of enthalpies change per mole of base added, $\Delta H/\Delta n_b$ against molar ratio of NaOH to proton, n_b/n_p at 298.15 K. Acid; ○: HCl, △: $(\text{COOH})_2$, ■: H_3PO_4 .

解離の各段階での中和エンタルピーを示すため、加えた塩基モル当たりの熱量を塩基の物質質量比に対して **Fig.12** にプロットした。塩酸では中和までモル当たりほぼ一定の熱量であるのに対して、シュウ酸では塩酸より熱量が大きく1段階より2段階がさらに少し値が大きい。これは水中で弱電解質のシュウ酸は大部分が中性の有機分子として水素結合で水和しているが中和反応が進むと1価から2価のシュウ酸イオンとなって親水性が増して安定するためと考えられる。教科書では電離が進むと電荷が高いイオンの周囲の電縮が進むと説明されており¹⁸⁾ カルボン酸は水酸基間が離れているため、第1・第2イオン化エンタルピーの差が小さく、電縮によるエンタルピー的な安定化が観測されたと考えられる。リン酸では1段階目の解離では塩酸とほぼ同じ熱量であるが2段階3段階と熱量が小さくなり、同じ段階でも解離が進むと熱量が小さくなっており文献¹⁹⁾と傾向は一致する。リン酸のイオン化エンタルピーの急激な増加は、リン酸の構造に起因しており、負の電荷を持ったリン酸イオンから正の電荷の水素イオンを外す際の大きな吸熱変化が寄与するため、これが電縮の効果を上回ると考えられる。リン酸の3段階目が解離しにくく完全に進まないのも発熱量が小さく、中和が進むにつれて加えた塩基当たりの熱量がさらに小さくなって行くことが原因と考えられる。

5.4 塩水溶液の混合エンタルピー測定への応用

液体の混合熱測定には混合比をポンプの流速で変えられるフロー型熱量計が古くから良く適用されており²⁰⁾ 小川らも自作の装置¹¹⁾を用いてハイドロフルオロエーテルと有機溶媒との混合系を報告している。²¹⁾ 今回開発した疑似伝導型熱量計は基本的にバッチ法の測定に向いているが、第一成分の容量を少なくして、第二成分を市販のシリンジポンプから滴定熱測定のように数回に分けて連続して注入する逐次希釈法を用い、観測熱を積算していくことで連続した異なる濃度の混合熱測定が行える。適用例のための混合系として有機溶媒は化学工学的にデータの需要が高いが、この分野は正確な工学パラメータ決定のため高い精度が要求されるので、本研究では同濃度のアルカリ塩化物水溶液同士の混合熱を行った。電気化学反応の反応機構の解釈や濃淡電池などの技術改良ではイオンの動きやすさ、イオンの水和や水和したイオン間の相互作用を明らかにすることが重要となると想定されるので簡単に測定できる事例となることを期待している。

Fig.13 に $1.000 \text{ mol kg}^{-1}$ の LiCl 溶液と異なる金属塩溶液との2回ずつ行った測定結果を、両成分の塩の全物質質量1モル当たりの熱量として、LiClのモル分率に対してプロットした。中濃度領域 $x_{\text{LiCl}}=0.35\sim 0.65$ のデータが無いのは、試料容器が市販の三角フラスコであるため、センサープローブと検量ヒーターを溶液に浸すためには容器にセットする成分の液量を7割程度より減らせられなかったためである。この系は最も単純な単原子塩同士の混合なので複雑な濃度依存性は考えられないため、放物線に近いと仮定して、Redlich-Kister式に2係数まで用いた最小二乗法による回帰曲線をグラフに示した。等モル混合における値は回帰曲線より推定できる。熱量の大きさについては有機溶媒同士の混合系では一般に百から千ジュール程度の混合エンタルピーが観測されるので、塩水溶液系の得られた塩のモル当たりの結果はそれに匹敵している。しかし、試料水溶液中に含まれる塩の量が少ないため実際の観測熱はきわめて小さいため、分解能誤差に起因するバラツキが現れている。

文献調査の結果、比較すべき先行研究例は見当たらなかった。アルカリ金属イオン以外の条件が同じであることから水和構造の異なる単原子陽イオン同士の混合からエンタルピー変化を生じていると捉えられるが、希薄溶液同士の混合でこのように大きな発熱と吸熱が現れたのは予想外であった。一つの系のみでの単独のデータからは溶液中のイ

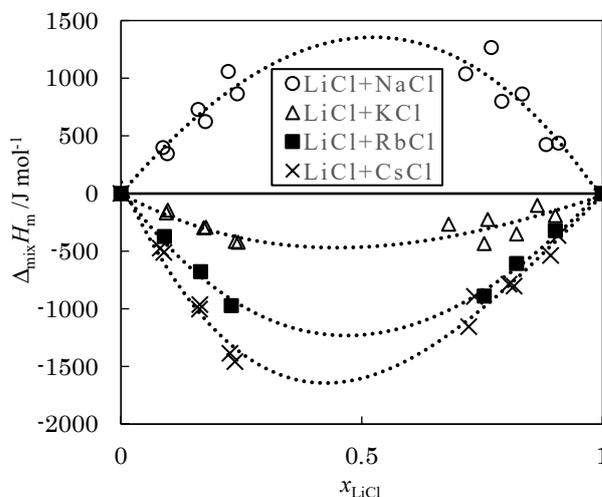


Fig.13 Plots of enthalpies of mixing of aqueous solutions of alkali metal chloride per mole of salt, $\Delta_{\text{mix}}H_m$ against mole fraction of LiCl at 298.15 K. Molarity of all component solution is $1.000 \text{ mol kg}^{-1}$.

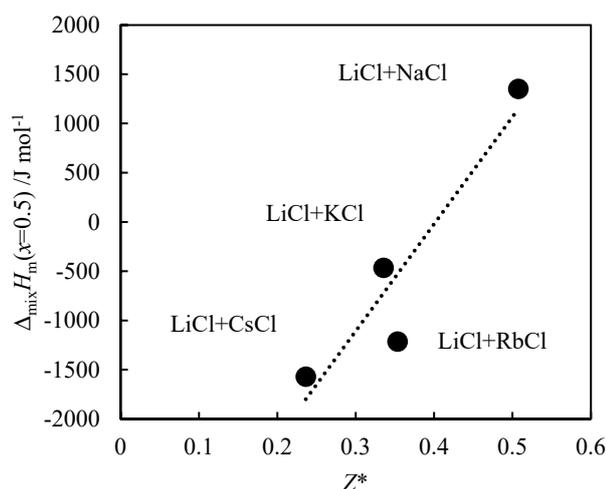


Fig.14 Correlation between enthalpies of mixing of aqueous solutions of alkali metal chloride per mole of salt, $\Delta_{\text{mix}}H_m$ at equimolar mixture and effective nuclear charge Z^* of alkali metal calculated by Slater's rules.

オンの挙動は議論しにくい、同系統の異なる系との比較からは次のような挙動を示唆している。アルカリ金属イオンは小さなものは正水和で強く水和し大きくなるにつれて負水和となり水の構造破壊の不安定性が勝るようになる。ナトリウムイオンとの混合では、リチウムイオンはより強く水和しようとして正水和しているナトリウムイオンの水和を弱めてしまうため吸熱する。一方、カリウムイオンやより大きなイオンとの混合では、不安定化された大きなイオン周囲の水をリチウムイオンが安定化するため発熱すると考えられる。このような違いが現れる原因としては基本的には大きなイオンではイオン表面で感じる実際の核電荷（有効核電荷、 Z^* ）が元素の内殻の遮蔽効果で弱められていることとイオンの水中で占める体積に起因すると考えられる。事実、当モル混合の推定値は **Fig.14** に示したように、スレーター則²²⁾で計算された Z^* とルビジウム塩を除いて良い相間を示した。体積効果を考慮したイオン水和エネルギーと水和数の計算手法や水和モデルとしては多くの取り扱いがあり、大滝により成書にまとめられているが、²³⁾混合熱へどのように寄与するかを定量的な理解のためには、慎重に検討を続ける必要がある。

6. まとめ

開発した熱量計は簡単な構造で、ほとんど市販の部品を用いて短時間、低予算で構築可能であった。精度としては、恒温槽と温度検出誤差に起因して観測熱として 0.03 J の分解能の誤差があり、 5 J 以上の熱量に対する再現性は 0.6% 以内であった。確度は IUPAC 推奨の標準系の測定結果から 3.5% 以内と見積もられた。希薄濃度における溶解熱、逐次釈放法による混合熱測定では加える溶質や成分量が微量で精度を出しにくく観測熱量も小さいことにより再現性が低下したが、熱量の大きな中和熱でははっきりと多段階解離に伴う中和熱を検出する事ができた。このような特徴を理解して使用することで、本装置は実験教育だけではなく基礎研究から工業的な開発や品質管理のためのデータ取得に幅広く適用可能との結論を得た。課題としては、確度低下の原因となっている電気検量のためのヒーターからの熱逃げをより小さくすることと、混合熱測定に用いる場合には試料容器を底面積の大きい三角フラスコから太径の試験管に形状を変えることで、等量付近の混合に対応できるようにすることが考えられる。

- 1) 千原秀昭編「物理化学実験法、第2版」東京化学同人、23, 147-153 (1968).
- 2) D. Shoemaker, C. Garland, and J. Nibler "Experiments in Physical Chemistry, 5th Edition" McGraw-Hill International Editions, Chapter V, 180-186 (1989).
- 3) 足立吟也, 石井康敬, 吉田郷弘編, 小川英生「物理化学実験の手引き」化学同人, 2章, 43-52 (1993).
- 4) 小川英生, *Netsu Sokutei* **46**, 111-117 (2019).
- 5) H. A. Neidig and R. T. Yingling, *J. Chem. Educ.* **42**, 473-474 (1965).
- 6) J. J. Stankus and J. D. Caraway, *J. Chem. Educ.* **88**, 1730-1731 (2011).
- 7) R. E. Barlag, P. Arthasery, and F. Nyasulu, *J. Chem. Educ.* **87**, 992 (2010).
- 8) Q. Guoquan, Z. Yiping, and G. Xinshi, *Acta Energiæ Solaris Sinica* **20**, 105-108 (1999).
- 9) J. M. Marin, B. Zalba, L. F. Cabeza, and H. Mehling, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 184-189 (2003).
- 10) 小川英生「温度・熱、圧力、実験化学講座 第5版」丸善, 6巻, 163 (2005).
- 11) H. Ogawa and M. Kojima, *J. Therm. Anal. Calorim.* **38**, 1873-1881 (1992).
- 12) I. Wadso and R. N. Goldberg, *Pure Appl. Chem.* **75**, 1629-1633 (2001).
- 13) 小泉武夫「発酵食品学」講談社, 38 (2012).
- 14) F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **24**, 247-260 (1888).
- 15) 姫野貞之, 市村彰男「溶液内イオン平衡に基づく分析化学」化学同人 (2009).
- 16) E. F. G. Herrington, *Pure Appl. Chem.* **40**, 399-450 (1974).
- 17) 日本化学会編「化学便覧 基礎編 改定6版」丸善, 794 (2021).
- 18) D. D. Wagman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11** Suppl. 2, 2-73, 74 (1982).
- 19) 田中元治「酸と塩基 基礎化学選書8」裳華房 (1971).
- 20) I. Fujihara, H. Ogawa, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodynamics*, **17**, 761-764 (1985).
- 21) H. Ogawa, S. Karashima, T. Takigawa, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodynamics* **35**, 763-774 (2003).
- 22) 荻野博, 飛田博実, 岡崎雅明, 「基本無機化学, 第2版」東京化学同人, 24 (2006).
- 23) 大滝仁志, 「溶液化学, 化学選書」裳華房, 110-157 (1985).



小川 英生
Hideo Ogawa*
*Corresponding author
E-mail: hogawa@mail.dendai.ac.jp



菅原 優一
Yuichi Sugawara
E-mail: 13hz003@ms.dendai.ac.jp