

解 説

大学における熱測定教育の意義と実験教材

古賀信吉, 山村泰久, 齋藤一弥, 西本右子, 田中春彦

(受取日: 2004年12月13日, 受理日: 2005年1月18日)

The Significance of Education on Calorimetry and Thermal Analysis and Teaching Materials for Laboratory at Universities

Nobuyoshi Koga, Yasuhisa Yamamura, Kazuya Saito, Yuko Nishimoto, and Haruhiko Tanaka

(Received December 13, 2004; Accepted January 18, 2005)

The Significance of education on calorimetry and thermal analysis for undergraduate students was discussed, and the necessity of developments of teaching materials for laboratory classes was pointed out. As the examples of such teaching materials, (1) Thermal Analysis of Phase Behavior of KNO_3 , (2) DSC of PET (poly(ethylene terephthalate)), and (3) Thermal Decomposition of Basic Copper(II) Sulfate were introduced in a format of reference material for students at universities.

中等教育までの熱・エネルギーに関する教育は、エネルギー、熱、および温度が明確に区別されていない日常体験的認識の段階を出発点として、(1) 熱-温度、(2) エネルギー形態、および(3) 熱力学の各概念の構成段階を日常体験に関連付けながらスパイラル的に認識させるカリキュラム構成となっている。¹⁾ 諸外国の中等理科教育においても、基本的には同様な取り扱いがなされている。^{2,3)} 熱・エネルギーに関する分野以外においても日常体験と関連付けた学習指導が重視され、身近な事象を科学的観点からやさしく解説した多数の著書が出版されている。⁴⁻⁷⁾ さらに、身近な熱・エネルギーに関連したトピックスについてのやさしい解説書が望まれ、現在、日本熱測定学会編としてこのような解説書の出版が計画されている。

大学基礎教育における熱・エネルギーに関する教育においては、理系・文系の学生であるかを問わず、このような中等教育までの学習成果を基礎として、身近で日常的な現象を熱力学や動力学の観点から考察する能力を育成することが理想である。現実的には、高等学校における理科教科が選択性を採用していることや大学受験のための学習指導に偏重する傾向があることのために、大学基礎教育の内容や方法については多くの議論がなされてきたところである。⁸⁾ このような状況において大学基礎教育の充実を図るためには、科学の基礎的内容を再度身近な現象と関連付けて捉えなおさせる努力が

必要である。また、大学基礎教育で取り上げる限られた内容をモデルとして、身近な現象を科学的に考察する能力を形式陶冶することが望まれる。このため、授業形態においても、実験や演習を取り入れ自ら学習課題を設定させ探究的に学習させる授業を適宜実践することが望まれ、⁹⁾ そのような実験や演習課題の開発も必要である。¹⁰⁾

大学専門教育における物質科学の基礎としての熱・エネルギーに関する教育では、熱力学や動力学などの関連する基礎科学科目を体系的に習得させるとともに、演習や実験を通じてそれらの体系的知識を物質科学研究のために応用するスキルを習得させることが重要である。大学専門教育における熱量測定・熱分析の教育は、測定原理の理解や測定結果の解釈を通じて基礎科学科目の体系的知識を応用する能力を育成する上で重要である。同時に、熱量測定や熱分析の実験を体験させ、将来における研究活動や分析業務のための道具として活用するための基礎を習得させる機会を与える上でも意義があると思われる。

熱量測定・熱分析に関する実験教材は、分析化学や物理化学の実験書にも散見されるが、その数は必ずしも多くない。化学教育等の専門学術雑誌では、学生実験のために自作した種々の熱量測定や熱分析装置が紹介されている。例えば、溶液反応の反応熱や溶解熱の測定のために、コンピュータ計測を取り入れた簡易測定装置が提案されている。^{11,12)}

また、教育的利用を意図した熱分析装置の開発やそれらを活用した実験教材についても古くから多くの報告がある。¹³⁻²³⁾ 大学専門課程を対象とした熱量測定および熱分析の実験教材を充実していくことは、熱測定の普及や研究者養成の観点から重要である。本報では、大学における熱測定教育のための実験教材の例として、(1)「硝酸カリウムの相関係の熱分析」(山村, 齋藤), (2)「PET ボトルのDSC 測定」(西本), および(3)「塩基性硫酸銅(II)の熱分解」(古賀, 田中)の三つの実験教材を学生のための配布資料の形式で紹介する(次頁以降参照)。今後、幅広い専門分野の会員諸氏から種々の熱測定の実験教材が提案され、学生実験の資料として継続的に収録されていけば、学会の貴重な財産となるものと思われる。

文 献

- 1) M. J. Goedhart and W. Kaper, in J.K. Gilbert *et.al.*(eds.), Chemical Education: Towards Research-based Practice, Kluwer, Dordrecht, p.339 (2002).
- 2) 磯崎哲夫, 化学と教育 **52**[9], 638 (2004).
- 3) 藤井浩樹, 化学と教育, **52**[11], 786 (2004).
- 4) 稲場秀明, 水はなぜ水に浮かぶのか, 丸善 (1998).
- 5) 稲場秀明, 携帯電話でなぜ話せるのか, 丸善 (1999).
- 6) 田中春彦, 環境と人にやさしい化学 (改訂版), 培風館 (2003).
- 7) 滝沢俊治, 身近で生きた物理学, 新日本出版社 (2004).
- 8) 滝沢俊治, 熱測定 **30**[4], 153(2003).
- 9) 古賀信吉, 古川義宏, 田中春彦, 学校教育実践学研究, **10**, 11 (2004).
- 10) 田中春彦編著, 化学の実験—化学を基礎から理解するために, 培風館 (1995).
- 11) 古川義宏, 永石恵子, 若栗安代, 小林礼子, 広島大学学校教育学部紀要第II部 **20**, 79 (1988).
- 12) 那須悦代, 喜多雅一, 村田勝夫, 化学と教育 **52**[5], 328 (2004).
- 13) W. W. Wendtlandt, *J. Chem. Educ.* **38**, 566 (1961).
- 14) R.S. Botti and P.L. Grace, *J. Chem. Educ.* **38**, 568 (1961).
- 15) E. G. Malawer and E. R. Allen, *J. Chem. Educ.* **54**, 582(1977).
- 16) 村石治人, 高橋勝敏, 北原重人, 化学教育 **29**, 139 (1981).
- 17) 脇原将孝, 谷口雅男, 化学教育 **31**, 38 (1983).
- 18) E. Wiederholt, *J. Chem. Educ.* **60**, 431 (1983).
- 19) 石原秀太, 化学教育 **32**, 246(1984).
- 20) A. M. Wynne, *J. Chem. Educ.* **64**, 180 (1987).
- 21) J. O. Hill and R. J. Magee, *J. Chem. Educ.* **65**, 1024 (1988).
- 22) 古賀信吉, 田中春彦, 化学教育 **37**, 310 (1989).
- 23) H. Tanaka and N. Koga, *J. Chem. Educ.* **67**, 612 (1990).
(古賀信吉, 田中春彦)

要 旨

大学専門課程における熱測定教育についてその意義を議論した。熱測定に関する実験教材開発の必要性を指摘し、(1)「硝酸カリウムの相関係の熱分析」、(2)「PET ボトルのDSC 測定」、および(3)「塩基性硫酸銅(II)の熱分解」の三つの実験教材を紹介した。

古賀信吉 Nobuyoshi Koga
広島大学大学院教育学研究科, Graduate School of Education, Hiroshima Univ.,
e-mail: nkoga@hiroshima-u.ac.jp
研究テーマ: 固相反応論, 化学教育
趣味: 柔道, 写真

山村泰久 Yasuhisa Yamamura
筑波大学大学院数理物質科学研究科, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, e-mail: yasu@chem.tsukuba.ac.jp
研究テーマ: 物性物理化学
趣味: 読書

齋藤一弥 Kazuya Saito
筑波大学大学院数理物質科学研究科, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, e-mail: kazuya@chem.tsukuba.ac.jp
研究テーマ: 分子集合体の物性物理化学
趣味: 音楽

西本右子 Yuko Nishimoto
神奈川大学理学部, Faculty of Science, Kanagawa Univ., e-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp
研究テーマ: 水, 室内環境, 文化財試料等の分析化学的研究
趣味: 実験と化学

田中春彦 Haruhiko Tanaka
広島大学大学院教育学研究科, Graduate School of Education, Hiroshima Univ.,
e-mail: htnk@hiroshima-u.ac.jp
研究テーマ: 化学教育, エネルギー環境教育
趣味: テニス, 旅行

大学における熱量測定・熱分析の実験教材 (1)

硝酸カリウムの相関係の熱分析

Thermal Analysis of Phase Behavior of KNO_3

山村泰久, 齋藤一弥

1. 実験の目的

一般に、物質は温度に依り幾つかの相をとる。このため、各種の物性測定を行う前には、対象物質の相関係をあらかじめ把握することが不可欠である。物質の相関係を明らかにする簡便な分析法として示差熱分析がある。本実験では、硝酸カリウムの示差熱分析を通して、この分析法の原理を理解し、物質の相関係の分析法の習得を目指す。

2. 機器と試料

2.1 装置と測定原理の概要^{1,2)}

示差熱分析 (DTA) は、等しい環境におかれた試料と基準物質の温度差を観測する分析手法である。試料に一定の温度変化を与えると、状態変化に伴う熱の出入りに対応した異常が試料と基準試料の温度差に現れる。この異常はピークとして観測され、ピーク面積と発熱 (吸熱) 量の間には比例関係がある。ほぼ同じ目的に使われる装置には、古典的 DTA、定置 DTA (熱流速 DSC)、入力補償 DSC の 3 種がある。先の二つでは試料と基準物質の温度差を検出するのに対し、後者は温度差の変わりに温度変化が一定の速度を保つために必要な熱量の差を記録する。

実験技法の解説のために、例として古典的 DTA を取り上げる。試料と基準物質が対称的に配置された炉を一定の速度で加熱 (冷却) する。試料や基準物質内の温度分布を無視し、ニュートン則に従って熱流が温度差に比例すると考えると、熱流は次式で表現される。

$$\frac{1}{R} (T_h - T_r) = C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{1}{R} (T_h - T_s) = C_s \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

ここで、 T は温度、 C は熱容量、 ΔH は転移エンタルピー (転移熱)、 x は試料中の相転移した部分の割合、 t は時間、 R は熱抵抗であり、添え字の s , r , h はそれぞれ試料、基準物質、電気炉の温度を表す。 T_h を一定の速さ ($dT_h/dt = a$) で変化するとき、熱的異常のない領域では定常状態 ($dT_h/dt = dT_r/dt = dT_s/dt = a$) となるので、試料と基準試料の間には

$$T_r - T_s = aR(C_s - C_r) \quad (3)$$

という温度差が生じる。古典的 DTA では試料と基準試料の間の温度差を直接計測しているため、この温度差に対応した基

線が現れる。相転移等による熱的異常が観測された場合、(1)、(2) 式を用いて熱的異常の開始から終了まで積分すると、熱異常の前後で試料の熱容量に変化がなければ面積 A は、

$$A = R\Delta H \quad (4)$$

となり、 ΔH に比例する。

DTA, DSC は動的な測定法であり、平衡状態を実現しているわけではないことに常に注意しなければならない。加熱 (冷却) 速度を極端に大きくしても、極端に小さくしても測定ができなくなる。状態変化の温度を正確に求めるためには加熱 (冷却) 速度は遅い方が適しているが、状態変化の有無の検出には早い方が適している。最適の加熱 (冷却) 速度は使用する装置や試料に依存する。

2.2 試料

硝酸カリウム、アルミナ、インジウム (装置校正用試料。校正用物質は熱的性質が明らかであれば何を用いてもかまわない。ここではインジウムを用いる。)

3. 実験操作

3.1 サンプリング

- 1) アルミナは乾燥器等で事前によく乾燥しておく。
- 2) 硝酸カリウム、アルミナを乳鉢でよく粉砕する。
- 3) 試料容器に硝酸カリウムとアルミナを詰める。机の上にも紙を置き、試料容器を数ミリ程度の高さから軽く落とすと、試料を均一に詰められる。試料量を秤量する。

3.2 測定手順

- 1) 試料の測定に先立ち、装置の校正を行う。
- 2) 試料および基準試料の入った容器を装置にセットする。
- 3) 装置の使用法に従い、 5 K min^{-1} で 150°C まで加熱し、 -5 K min^{-1} で 70°C 付近まで冷却する。再現性の確認のため、 150°C と 70°C の間で加熱と冷却を繰り返す。
- 4) データの解析を行い、観測された熱異常の温度と面積を整理する。結果を検討し、次の実験を計画する。
- 5) 実験計画に従い実験を行う。

3.3 測定データの解析

- 1) 熱異常の温度を決定する。測定原理を考慮し、ピークのどの位置の温度を選択するか検討する。選択した理由もレポートに記載する。
- 2) 熱異常の面積を求める。熱異常の前後で基線が食い違った場合、面積をどのように求めたかをレポートに記載し、その妥当性について考察する。
- 3) 温度とギブスエネルギーの関係を表す模式図を描く。

4. 参考文献

- 1) 日本熱測定学会編、熱量測定・熱分析ハンドブック、丸善、p.138 (1998)。
- 2) 千原秀昭、徂徠道夫編、物理化学実験法、第4版、東京化学同人、p.163 (2000)。

5. 解説

この実験はDTAやDSCという熱分析機器を文字通り分析機器として利用し、相関係の分析を通して、① 考えながら実験する姿勢の習得、② 実験方法について理解する姿勢の習得、③ 単成分系の熱力学の復習、を目的とする。経験によれば、多くの学生にとって、実験を無事すませ、ギブズエネルギーと温度の関係を正しく描くには、指導者の助言が必須である。実験結果と無関係に正解を得ても無意味であるから、DTA・DSCの原理に関わる部分を除くと、事前の予習はほとんど不要である。物質についての予習は有害とも言い得る。相関係・相転移に関わる熱力学の復習はレポートを仕上げるには必須であろう。具体的な熱力学の理解項目として、ギブズエネルギーが状態関数であること（相を決めれば決まっていること）、モルギブズエネルギーが小さい状態が熱力学的に安定であること、安定相の入れ替わりが平衡相転移であること、現実には必ずしも安定相のみが実現するのではないこと、を知っていなければならない。

実験結果のポイントは、加熱時と冷却時で熱異常の数が異なることである。冷却時には加熱時に現れなかった準安定相を経由する。以下では、加熱時の熱異常をA、冷却時の高温側の熱異常をB、低温側の熱異常をCとする（Fig.1）。

Cが現れた後で加熱するとAが現れることから、BとCの間に加熱時には無い状態が存在することが確認される。ここで再現性の確認は、確かに加熱前の状態に戻っていることを確認するという、より積極的な意味を持っている。以上の結果をより確かにするために、この段階で熱異常の温度や面積（熱量）を求める必要がある。

過熱・冷却のサイクルで元の状態に戻っているが、BとCの面積の和はAの面積と一致しない。これは熱異常の間に現れる各状態の熱容量が異なるためである。実際、実験結果を詳しく調べると基線の位置にずれが見られる

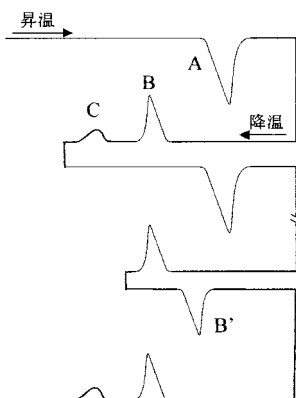


Fig.1 DTAによる測定結果の模式図

冷却時にのみ現れる中間の状態についての情報を増やすための実験を計画させる。この際には、指導者の助言が必須と考えられる。（加熱・冷却速度を変化させること以外に、）実際に可能な実験はBが現れた後で加熱することである。あらかじめ温度を設定するのは難しいので、信号を見て加熱に切り替えさせる。こうすると、Cとほぼ面積の等しい熱異常B'がAより少し低温側に現れる。この実験も再現性の確認をさせなければならない。

加熱前の低温相（AやCより低温）、加熱後の高温相（A、B、B'より高温）、準安定相（BとCの間）の3相の存在が確認されたから、ギブズエネルギーと温度の関係の模式図を描く作業に移る。ギブズエネルギーは状態関数であり、（定圧における）温度に関する一次微分（ $(\partial G/\partial T)_p = -S$ ）と二次微分（ $(\partial^2 G/\partial T^2)_p = -C_p/T$ ）はいずれも負であるから、各状態（相）を表す曲線はどれも上に凸で右下がりでなければならない。過冷却に比べて過熱はまれであるから、加熱時の熱異常（AとB'）の温度を用いてギブズエネルギー曲線の交点の位置を決める。ギブズエネルギー曲線の勾配はエントロピーに負号をつけたもの（上記）であるから、転移エントロピーを用いて、各曲線の勾配の大小を決定できる。実際には、AとB'の温度に大差は無いので、面積の大小から、転移エントロピーの大小を知り得る。AとB'では高温相が共通に関与するから高温相との傾きの差が熱異常の面積と関係し、準安定相のほうが低温相よりも高温相に近い勾配を持つことがわかる。このため低温相と準安定相の平衡相転移温度（曲線の交点）はAよりも高温と予想されることになる。これは実験において準安定相から低温相への相転移がCとして観測されたことと矛盾する。実際には、Cの形が他の熱異常と異なりブロードで、温度や形の再現性が他に比して劣るのは、Cが、A、B、B'のようなギブズエネルギー曲線の交点付近で起こる平衡相転移でないためである。このことに気づけば、最終的な模式図としてFig.2が得られる。

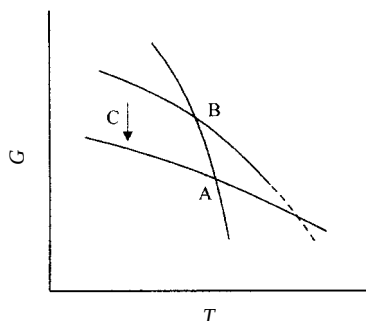


Fig.2 硝酸カリウムのG-T曲線

実験時間が許せば、過熱・冷却速度や試料の量を変えて実験結果を比較させることは、実験法の理解を深める上で有益である。また、基準物質との差をとる前の試料のみの信号を描かせることができれば、実験法の理解にとってはさらに有益である。ここではDTAの利用を前提とした記述を行ったが、DSCを用いてもよい。なお、文献2)には自作できる簡単なDTA装置についての記述がある。

大学における熱量測定・熱分析の実験教材 (2)

PET ボトルの DSC 測定

DSC of PET (Poly(Ethylene Terephthalate))

西本右子

1. 実験の目的

高分子は広く工業材料、医療材料、日用品の材料として様々な分野で使用されている。高機能化・高付加価値化が進み、構造や組成も複雑なものが多くなっている。これらの高分子材料、製品は一般に各種の添加剤が配合されており、成形加工されて最終製品となる。分析する材料としての高分子は、構造や組成が非常に複雑で、さらに熱や圧力などの様々な処理を受けている場合がほとんどである。高分子の DSC 測定では、試料が測定までにどのような処理を受けたか（履歴）によってデータが異なることが一般的である。分子量、結晶化度、配向度、水分量などの試料の状態や、昇温速度、試料量、測定雰囲気、サンプリングなどの測定条件によって DSC 曲線は異なる。ここでは身近な高分子の例として、容器包装リサイクル法の特定容器に指定されている PET ボトルを取り上げ、履歴や測定部位によるデータの違いを体得することを目的とする。

2. 機器と試料

2.1 装置と測定原理の概要

試料に融解・結晶化などの物理的な転移や、熱の出入りを伴った化学反応が起これば試料と基準物質の間に温度差が生じ、これらの変化が終了すれば定常状態に戻る。DTA ではこの間の試料と基準物質の温度差を測定し、DSC では温度差からさらに単位時間に炉と試料（セル）間に移動する熱量がわかる。詳細は文献（1～3）を参照すること。熱分析関連の JIS（4～6）も参考になる。なお使用する装置は予めベースラインを確認し、In 及び Sn を用いて温度・熱量校正を行っておくこと。

2.2 試料

飲料用の透明なペットボトルを準備し、水で洗浄した後風乾しておく。

3. 実験操作

3.1 サンプリング

- 1) ペットボトルの側面の平坦な部分と底面の中央付近の 2 カ所から試料をナイフで切り出す。（試料 1、試料 2）切り出す際は PET ボトルが堅いので充分注意すること。
- 2) 切り出した試料を 10 mg 程度の小片にカットし、0.1 mg の桁まで精秤する。
- 3) 試料を Al 製クリンプ型試料容器に充填する。試料容器

に試料を充填する際、無理に蓋をすると試料容器が変形することがあるので、強くクリンプしないようにし、クリンプ後、試料容器の底面が平坦であることを確認する。平坦でない場合は充填をやり直す。

- 4) 10 mg 程度がよく乾燥させた α -アルミナを準備し、試料と同様に充填し参照物質を準備する。

2.2 測定手順

- 1) DSC の炉内温度が室温付近であることを確認し、準備した試料 1 及び参照物質を DSC のセルホルダーにセットする。
- 2) 熱分析装置に試料名、質量等の試料情報を入力する。
- 3) 窒素ガスを 40 ml min^{-1} の流量で流す。
- 4) DSC 曲線が安定したら、 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ で 280°C まで昇温測定する。（1st scan）
- 5) 測定終了後すぐに試料を DSC の炉から取り出し、金属板などに押しつけて急冷する。（急冷試料）
- 6) DSC の炉内温度が室温付近になるまで冷却する。
- 7) 急冷試料を DSC のセルホルダーにセットし、DSC 曲線が安定したら、 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ で 280°C まで昇温測定する。（2nd scan）
- 8) 測定終了後試料を DSC の炉から取りださずに、DSC の炉内温度が室温付近になるまで放置する。
- 9) DSC の炉内温度、DSC 曲線が安定したら、 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ で 280°C まで昇温測定する。（3rd scan）
- 10) 試料 2 について同様の操作を行う。
- 11) 全測定終了後に試料、参照物質をいれずに DSC 測定を行い、ベースラインを確認する。異常ピークが検出されないことを確認して終了する。異常ピークが確認された場合は指導者の指示に従う。

3.3 測定データの解析

- 1) 各試料の 1st scan, 2nd scan, 3rd scan のデータについて $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$, $100 \sim 160^\circ\text{C}$, $200 \sim 280^\circ\text{C}$ 付近をそれぞれ拡大し、ガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度・熱量、融解温度・熱量を求める。
- 2) サンプリング部位、熱履歴の違いについてガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度・熱量、融解温度・熱量のデータを比較し、考察する。

4. 測定結果の概要

測定結果の例として、Fig.1 にペットボトルの熱履歴によるデータの違い、Fig.2 に測定部位によるデータの違いを示した。PET では融解後急冷試料では Fig.1(2) に示すように、ガラス転移 T_g ($70 \sim 80^\circ\text{C}$)、冷結晶化 T_c ($120 \sim 135^\circ\text{C}$)、融解 T_m ($225 \sim 270^\circ\text{C}$) による DSC 曲線のシフトやピークが明瞭に観測される。一方、1st scan の結果や融解後除冷した試料の測定結果では T_g , T_c 共に明瞭には観測されない。

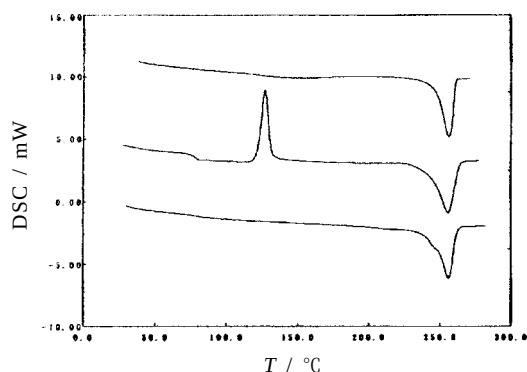


Fig.1 熱履歴の異なったPETボトルのDSC曲線
(1st scan, 2nd scan, 3rd scan)

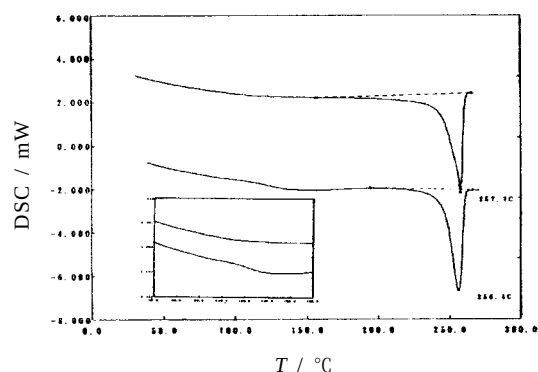


Fig.2 異なった部位よりサンプリングしたPETボトルの
DSC曲線（底面中央，側面中央）（1st scan）

5. 解説

5.1 測定雰囲気

一般に静止空気中や、乾燥空気・窒素・アルゴンなどのガスを流しながら測定する。加熱・冷却速度、雰囲気ガスの種類や流量によってベースラインの形やノイズレベルは変化するので、試料測定の前に同一条件で空試験を行ない必ずベースラインを確認する。雰囲気ガスの熱伝導性によってピークの大きさが異なるため、He 雰囲気中で測定する場合は特に注意が必要である。

5.2 昇降温速度・試料量・測定温度範囲

一般に加熱・冷却速度としては $0.5 \sim 20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ が用いられるが、加熱・冷却の速度によって転移等の温度が変化するので注意する。ガラス転移などで変化がはっきりしない場合は、試料量を多くするか、少し速い速度（ $10 \sim 20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ）で測定を行なってみる。熱容量の大きい希薄な水溶液や、生体関連物質、食品などは比較的遅い速度（ $2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以下）で測定する。近接したピークを分離するためには試料量を少なく、加熱速度を遅くする。測定は分解温度以下で行なうこと。あらかじめTG 測定などにより分解温度を調べておくことが望ましい。熱履歴や加工歪などによってもデータが変化するので、加熱後急冷した試料の測定や冷却過程の測定を行って比較するとよい。

5.3 基準物質

基準物質としては測定温度範囲で変化の無いものを使用する。Al などの金属が乾燥した α -アルミナ粉末を用いることが多いが、溶液試料では溶媒を用いることが多い。基準物質と試料の熱容量差によってベースラインの形やノイズレベルが変化するので注意する。測定開始直後のベースラインのシ

フトが小さくなるように基準物質の量を加減すればよい。

5.4 サンプリング

試料の熱履歴も重要な測定目的となることが多いため、必要以上の粉碎や加工は避ける。試料の厚さによって転移温度がずれるため、試料は一般に試料容器内に薄く、均一になるように入れ、蓋をして測定する。センサーとの接触をよくするよう気をつける。（詳細は参考文献7 参照）

5.5 測定データ

PETボトルの1st scanのデータでガラス転移や結晶化のピークが明瞭に観測されず、部位によって異なるのは、製造過程で高分子がうけた熱や機械的な履歴によると考えられる。融解後急冷試料ではいずれの場合も明瞭な変化が観測される。PET フィルムや繊維の場合、またナイロンなどの他の高分子ではどうなると考えられるか、調査して、本実験結果と比較検討すること。

6. 参考文献

- 1) 日本熱測定学会編，熱量測定・熱分析ハンドブック，丸善，p.79 (1998).
- 2) 神戸博太郎，小沢丈夫編，"新版熱分析"，講談社サイエンスフィック，p.10 (1992).
- 3) 斎藤安俊，"物質科学のための熱分析の基礎"，共立出版，p.105 (1990).
- 4) JIS K 0129 熱分析通則.
- 5) JIS K 7121 プラスチックの転移温度測定方法.
- 6) JIS K 7122 プラスチックの転移熱測定方法.
- 7) 中村 洋監修，"分析試料 前処理ハンドブック"，丸善，p.372 (2003).

大学における熱量測定・熱分析の実験教材 (3)

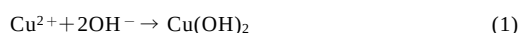
塩基性硫酸銅 (II) の熱分解反応

Thermal Decomposition of Basic Copper(II) Sulfate

古賀信吉・田中春彦

1. 実験の目的

銅 (II) イオンを含む水溶液と水酸化物イオンを含む水溶液を混合すると、青色系の沈殿を生じる。高等学校化学の教科書や一部の専門書では、この反応は次式により水酸化銅 (II) の沈殿生成反応として取り扱われている。^{1,2)}



一方、銅 (II) 塩の水酸化物としては、多くの塩基性塩が安定に存在することが広く知られている。³⁾ 例えば、銅拭きの屋根に見られる緑青の主成分は、炭酸水酸化銅 (II) $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ である。⁴⁾ この化合物は、天然に鉱物マラカイトとして産出する。

この実験では、硫酸銅 (II) 水溶液と水酸化ナトリウム水溶液との反応により生成する沈殿の組成を、沈殿生成反応の pH 滴定と生成した沈殿の熱重量測定により推定する。

2. 試薬と装置

2.1 試薬

0.1M- CuSO_4 水溶液 ($M = \text{mol dm}^{-3}$) と 0.2M- NaOH 水溶液をそれぞれ 100 ml 準備する。これらの水溶液の調整に用いる硫酸銅 (II) 五水和物および水酸化ナトリウムは、いずれも劇物である。取り扱いにおいては、指示された安全対策を怠らないようにするとともに、使用量を薬品受払簿に記入する。

2.2 pH メーター

ガラス電極 pH 計を用いる。pH 計は、あらかじめ pH 標準溶液を用いて校正しておく。

2.3 熱重量測定装置

熱重量測定 (TG)⁵⁾ は、固体の熱分解反応の経路を気体生成物の発生による試料質量の減少挙動から推定するうえで有効な手法である。熱天秤と呼ばれる装置を用いて、試料を一定の昇温速度で加熱しながら、加熱に伴う質量変化を測定する。通常 10 mg 程度の試料を用い、乾燥窒素などの不活性ガスを通じて天秤部を保護するとともに気体生成物をパージしながら測定する。市販の TG 装置では、示差熱分析 (DTA) と同時測定するものが多い。DTA は、一定昇温速度で試料を加熱した場合の試料の化学変化や物理変化による熱の出入りを、基準試料 (一般に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) との温度差として測定する手法である。⁶⁾ TG と DTA の測定結果を総合的に判断すると、観測された物理化学的現象のタイプをある程度推定することができる。

2.4 その他の器具

ビーカー (300 ml)、ビュレット (100 ml)、マグネチックスターラー、ガラスロート (またはプフナーロートとろ紙)、吸引ろ過用耐圧ビン、乳鉢、熱分析用白金試料セル、電子天秤。

3. 実験操作

3.1 pH 滴定と沈殿試料の作成 (所要時間: 2 時間)

- 1) 0.1M- CuSO_4 水溶液 100 ml をビーカーにとる。また、0.1M- NaOH 水溶液を滴下溶液としてビュレットにとる。
- 2) ビーカー中の溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、ビュレットから 1 分ごとに 1 ml の 0.1M- NaOH 水溶液を滴下していく。このとき、pH ガラス電極を常時溶液に浸しておき、それぞれの NaOH 水溶液の滴下量におけるビーカー中の溶液の pH 値を測定する。
- 3) ビーカー中の溶液の pH 値が急激に上昇し pH9 を越えたら、直ちに 2) の操作を終了する。
- 4) ビーカー中に生じた沈殿を、ガラスロートを用いて吸引ろ過し、蒸留水で洗浄する。
- 5) ろ別した沈殿を風乾する。(乾燥器中で加熱する場合、80 °C 以下の温度に設定する。)

3.2 TG-DTA 測定 (所要時間: 2 時間)

- 1) 3.1 で乾燥させた沈殿を、乳鉢で粉碎して試料とする。
- 2) 電子天秤を用いて、試料約 10 mg を熱分析用白金セルに精秤する。
- 3) 試料を TG 装置の所定の位置に置き、試料加熱用の電気炉をセットする。パージガス (100 ml min⁻¹ 程度) を流通させた後、天秤のバランス調整を行う。必要に応じて、冷却水を流す。
- 4) 昇温速度を 10 °C min⁻¹、加熱最高温度を 900 °C として温度プログラムを設定する。
- 5) 天秤のバランスを確認したのち、測定を開始する。
- 6) 測定終了後、試料温度が室温付近まで下がったら、冷却水およびパージガスを止め、試料を装置から取り出す。

3.3 測定データの解析

- 1) pH 滴定曲線: NaOH 水溶液の滴下量とビーカー中の溶液の pH 値の関係から、横軸にビーカー中の銅 (II) イオンの物質質量と滴下した水酸化物イオンの物質質量との比を、縦軸にビーカー中の溶液の pH 値をとり、pH 滴定曲線を描く。反応終点における銅 (II) イオンに対する水酸化物イオンの物質質量比から、沈殿生成反応の化学量論を推定し、化学反応式を書く。
- 2) TG 曲線: 横軸に試料温度を、縦軸に質量変化量を減量を下向きにとり、TG 曲線を描く。TG 曲線から熱分解反応がいくつかの反応段階で進行するか判定し、各反応段階における質量変化量を求める。また、測定に用いた試料質量に対する各反応段階での質量変化量の割合から、質量

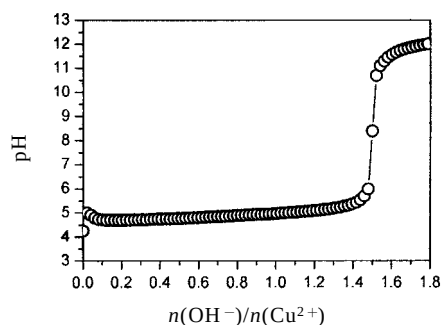


Fig.1 硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下した場合の典型的なpH滴定曲線

変化率を求める。pH滴定曲線から推定した沈殿の組成と各反応段階における質量変化率をもとにして、各段階における熱分解反応を推定し、化学反応式で表す。

- 3) DTA 曲線：横軸に試料温度を、縦軸に温度差あるいは熱起電力差を吸熱を下向きにしてとり、DTA 曲線を描く。TG 曲線と比較して、DTA 曲線におけるそれぞれの吸熱あるいは発熱ピークが試料のどのような変化によるものかを推定する。さらに、それぞれの DTA ピークにおけるベースラインと吸熱あるいは発熱の立ち上がりの接線との交点の温度（外挿開始温度）とピーク極大における温度（ピーク温度）を求め、各吸熱および発熱現象の起こる温度範囲を特定する。

4. 測定結果の概要

4.1 pH 滴定曲線

Fig.1 に、硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下した場合の典型的な pH 滴定曲線を示す。溶液の pH は、銅(II)イオンの物質量に対する水酸化イオンの物質量が 1.5 となる点で急激に上昇し、反応の終点を示す。式(1)の反応により水酸化銅(II)が生成すると仮定した場合、この物質量は 2.0 となるべきである。このことから、硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下して得られる沈殿は、水酸化銅(II)とは異なる塩基性塩であることがわかる。

4.2 TG-DTA 曲線

Fig.2 に、乾燥した沈殿試料の典型的な TG-DTA 曲線を示す。TG 曲線においては、230～450℃と 600～770℃の範囲で、それぞれ -11.9% および -17.7% の質量変化が観測される。DTA 曲線においては、それぞれの熱分解反応の段階に対応した温度範囲で吸熱ピークが観測される。また、490～550℃の範囲で質量変化を伴わない発熱ピークが観測される。

5. 解説

5.1 沈殿生成反応と沈殿の組成

反応の終点の物質比 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Cu}^{2+}) = 1.5$ から、 CuSO_4 と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の組成比が 1:3 の塩基性硫酸銅(II)の生成が推測

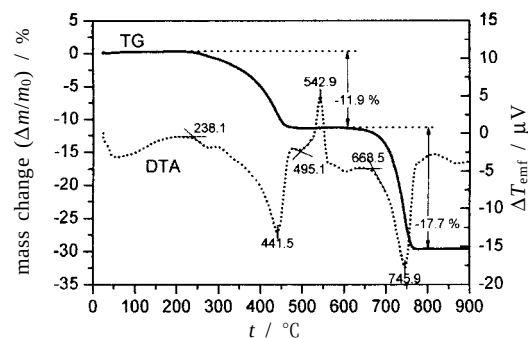
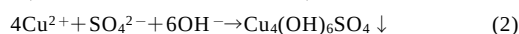


Fig.2 沈殿試料の典型的なTG-DTA曲線

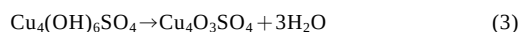
され、沈殿生成反応の化学反応式は、次式で表される。³⁾



沈殿の組成は、沈殿試料中の銅(II)イオンのヨウ素滴定による定量および硫酸基の硫酸バリウム沈殿としての重量分析により、 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ に対応することを確認できる。⁶⁾ 粉末 X 線回折測定を行うと、同組成の鉱物プロシャン銅鉱に対応する結晶構造を持つことがわかる。³⁾

5.2 熱分解反応の経路

TG 曲線で観測される 2 段階の分解反応のそれぞれの質量変化率は、上述の組成をもつ塩基性塩における水酸基の分解と硫酸基の分解による理論減量率と良い対応を示す。



490～550℃の範囲における DTA の発熱ピークは、無定形の $\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4$ が Cu_2OSO_4 と CuO に結晶化する過程であることが報告されている。⁷⁾

さらに発展的な実験課題として、500℃および 800℃で 1 時間程度加熱した試料を作成し、上述した化学分析の手法、赤外線吸収スペクトル測定、および粉末 X 線回折測定により沈殿試料と分解試料を同定する実験を行うと、より探究的に熱分解経路を解明することができる。⁶⁾

6. 参考文献

- 例えば、佐野博敏他、高等学校化学I、第一学習社 (2004)。
- 例えば、永長久彦、溶液を反応場とする無機合成、培風館 (2000)。
- 古賀信吉、川野正枝、山根眞美子、寺田 新、竹本 浩、田中 春彦、化学と教育 **49**, 726 (2001)。
- 田中春彦編著、化学の実験—化学を基礎から理解するために、培風館。
- 日本熱測定学会編、熱量測定・熱分析ハンドブック、丸善、p.73, 79 (1998)。
- H. Tanaka and N. Koga, *J. Chem. Educ.* **67**, 612 (1990)。
- N. Koga, J. M. Criado, and H. Tanaka, *J. Thermal Anal.* **49**, 1467 (1997)。