

基準試料を用いての熱量測定システムの評価

鈴木 隆

Some Estimations of a Calorimetric System by using of Standard Materials

Takashi Suzuki

When substances have changed chemically and/or physically, heat of the chemical and physical change is produced as exothermic or endothermic behavior. Therefore it is very effective to measure the heat energy of the chemical and physical change of the substance. The heat energy can be obtained by calorimetry. There are three types of calorimeters. The adiabatic calorimeter is used mainly for the measurement of heat capacity. The isoperibolic calorimeter is suitable for the measurement of large heat energy. The conduction calorimeter has thermocouple as the heat sensors and can measure the micro heat energy. In this work, two standard materials, potassium chloride and tris(hydroxymethyl)aminomethane, were used to estimate conditions such as principle and accuracy. The results will be reported in detail.

Keyword Calorimetry, Potassium Chloride, tris(hydroxymethyl)aminomethane

1. 諸言

物質が化学的または物理的な変化をするとき、それらの変化は発熱または吸熱を伴って進行する。これらの熱を測定することは、物質の化学的、物理的变化を考える上でとても有用な情報となる。これらの熱は熱量計を用いることによって測定することができる。熱量計には、主に熱容量を測定するのに用いられる断熱型熱量計、比較的大きな熱エネルギーの測定に用いられる等温壁型熱量計、そして、熱センサーとしてサーモカップルを用い、微小な熱測定に適した伝導型熱量計の3つのタイプがある。今回は、溶解熱を測定できる熱量計の精度および確度を調べるため、標準系として塩化カリウム KCl の水への溶解熱および tris(hydroxymethyl)aminomethane の $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ への溶解熱を測定し、国際標準値との比較を行ったので報告する。

2. 理論¹⁾

一般的な熱流束-時間曲線の例を Fig. 1 に示す。化学変化または物理変化で発生した熱エネルギー Q は式 (1) によって求めることができる。

$$Q = \frac{S_{\text{react.}}}{S_{\text{calib.}}} \times Q_{\text{calib.}} \quad (1)$$

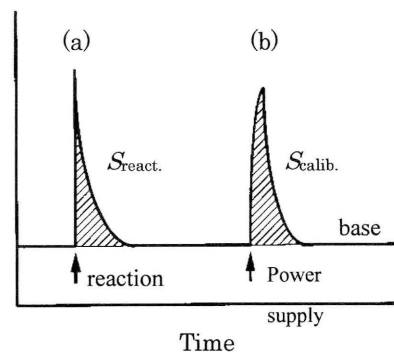


Fig.1 The typical heat flow curves : (a), the case of reaction; (b), the case of calibration.

式中の $S_{\text{react.}}$ と $S_{\text{calib.}}$ はそれぞれ試料の反応によって得られた熱流束-時間曲線と基線によって囲まれた部分の面積 (Fig.1(a)) と、ジュール熱を加えたことによって得られた曲線と基線で囲まれた部分の面積 (Fig.1(b)) を表す。 $Q_{\text{calib.}}$ は抵抗値と電流値を用いて、オームの法則より算出したジュール熱である。式(1)で示した通り、それぞれの面積比と熱エネルギー比は等しいため、既知のジュール熱より反応熱を決定することができる。

*近畿大学工業高等専門学校
総合システム工学科共通教育科

3. 実験方法

溶解熱を測定する熱量計の検定には、標準試料に塩化カリウム (SIGMA-ALDRICH, 純度 99.999 %), 溶媒に 4 回精製水を用いた。塩化カリウムはアンプル内におよそ 0.25 g 程度封入し、電子天秤にて精確に秤量した。溶媒に用いた精製水は 塩化カリウムと精製水のモル比が 1 : 500²⁾ になるように調製した。塩化カリウムが封入されたアンプルを溶解熱測定機構に精製水と共に装着し、(298.15 ± 0.001) K に精確にコントロールされた熱量計内に静置した。溶媒と標準試料が十分に熱量計内の温度に到達後、測定を開始し、アンプルを粉碎して塩化カリウムを水に溶解させ、その時の熱流束 - 時間曲線を測定した。測定後、熱流束 - 時間曲線にて囲まれた部分の面積を算出し、それとほぼ同面積に相当するジュール熱を加えて、式(1)を用いて溶解熱を算出した。算出した溶解熱より溶解エンタルピーを決定した。

次に、Tris [tris(hydroxymethyl)aminomethan]³⁾を 0.125 g 程度精確に秤量し、0.100 mol dm⁻³ HCl 溶液に Tris を溶解した時の濃度が 5 kg m⁻³ になるように調製し、同様の方法にて溶解熱を得た。

4. 結果および考察

実測して得られた塩化カリウムの溶解および tris(hydroxymethyl)aminomethane の溶解、ジュール熱供給時における熱流束 - 時間曲線をそれぞれ Fig. 2 から Fig. 4 に示す。Fig. 2 で示した塩化カリウムの水への溶解の過程を示す熱流束 - 時間曲線は負にふれており、この系が吸熱を示すことを表している。また、Fig. 3 に示した tris(hydroxymethyl)aminomethane の 0.10 N 希塩酸への溶解の過程は、溶解直後には大きく負にふれるが、直ちに正に大きくふれており、この系が複雑な過程を経て溶解する様子が伺える。Fig. 4 の熱流束 - 時間曲線は測定サーモジュールに対して、熱量既知のジュール熱を供給したため、正にふれている。

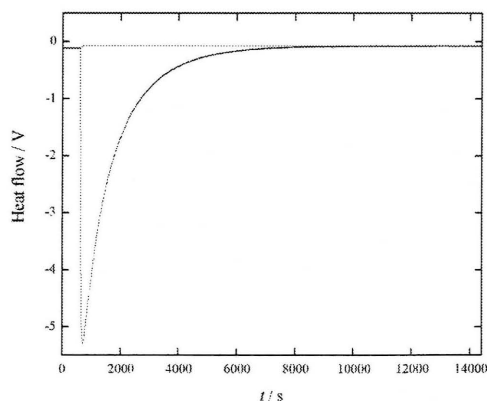


Fig. 2 Heat flow curve of dissolution of KCl solution.

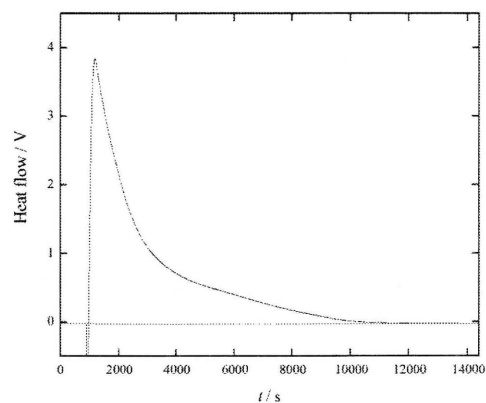


Fig. 3 Heat flow curve of dissolution of Tris solution.

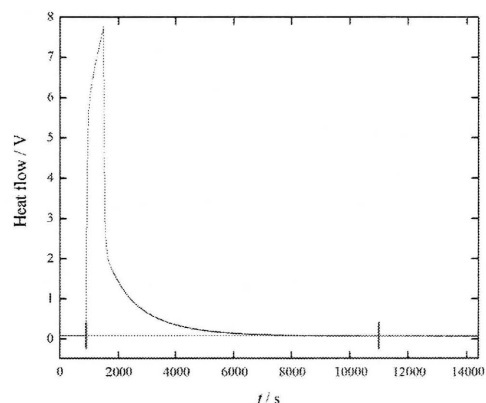


Fig. 4 Heat flow curve of Joule heat generation.

Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 から得られる曲線と基線によって囲まれた面積と既知のジュール熱より、式(1)より溶解熱を決定した

塩化カリウム水溶液の質量モル濃度と溶解エンタルピーを Table 1 に示し、その相関関係を Fig. 5 に図示した。

Table 1 The enthalpies of dissolution of KCl aqueous solution.

$\frac{M}{\text{mol kg}^{-1}}$	$\frac{\Delta H}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{M}{\text{mol kg}^{-1}}$	$\frac{\Delta H}{\text{kJ mol}^{-1}}$
0.1075	16.64	0.1114	16.79
0.1086	16.70	0.1119	16.84
0.1097	16.77	0.1125	16.84
0.1104	16.80	0.1132	17.00
0.1107	16.79		

最小二乗法による線形フィットを行い、溶解エンタルピーと質量モル濃度の相関関数を $\Delta H = A + BM$ を定めた結果、

$$A = 11.14 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2)$$

$$B = 51.14 \text{ kJ kg mol}^{-1} \quad (3)$$

$$\sigma = 0.04 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4)$$

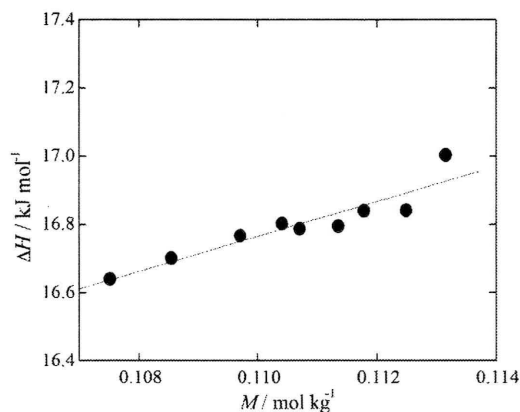


Fig. 5 The enthalpies of dissolution of KCl in water.

を得た。この結果より KCl:H₂O のモル比 1:500 の質量モル濃度における溶解エンタルピーは $\Delta H = 16.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、塩化カリウムの水への溶解エンタルピーの標準値 ($17.59 \pm 0.01 \text{ kJ mol}^{-1}$) より 4.4 % 小さく評価された。

次に、tris(hydroxymethyl)aminomethane の 0.10 N 希塩酸溶液への溶解熱を Table 2 に示し、その相関関係を Fig. 5 に図示した。

Table 2 The enthalpies of dissolution of tris(hydroxymethyl)aminomethane into 0.10 N HCl aqueous solution.

$\frac{m}{g}$	$\frac{\Delta H}{J g^{-1}}$	$\frac{m}{g}$	$\frac{\Delta H}{J g^{-1}}$
0.12406	-239.91	0.12517	-236.04
0.12476	-239.92	0.12539	-235.53
0.12498	-237.76	0.12594	-234.31

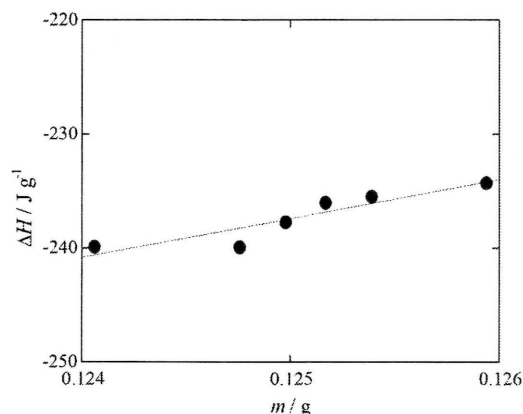


Fig. 6 The enthalpies of dissolution of tris(hydroxymethyl)aminomethane into 0.10 N HCl aqueous solution..

最小二乗法による線形フィットを行い、溶解熱と質量モル濃度の相関関数を $\Delta H = A + Bm$ を定めた結果、

$$A = -663.50 \text{ J g}^{-1} \quad (5)$$

$$B = 3408.7 \text{ J g}^{-2} \quad (6)$$

$$\sigma = 1.0 \text{ J g}^{-1} \quad (7)$$

を得た。この結果より質量モル濃度 5 kg m^{-3} で見積もられる Tris 溶液の溶解熱は $\Delta H = 237.41 \text{ J g}^{-1}$ となり、Tris の 0.10 N HCl 溶液への溶解熱の標準値 ($245.76 \pm 0.26 \text{ J g}^{-1}$) より 3.4 % 小さく評価された。

基準試料の標準値より KCl は 4.4 %、Tris は 3.4 % 小さく評価されたことより、熱量測定システムの確度における信頼性が非常に低いことが考察された。確度評価の改善点は以下の再検証が必要であると考えられる。

1. 熱量計内の温度の再検証
2. ジュール熱供給系の再検証
(ヒーター抵抗、タイマーの再検証)
3. 基準試料の前処理の改善
4. 熱流束 - 時間曲線の解析方法の再検討

しかしながら、2 つの基準試料の測定において、測定値のばらつき度合を示す標準偏差は小さく、0.1 % 以内で精度良く測定できていることから、熱量測定の再現性が十分に得られており、熱量測定に耐えうる十分な精度を有することが実証された。

今後は確度を向上させるため、熱量計内および解析方法の再検証を行い、再度、基準試料を用いての検定を行い、再評価する予定である。

参考文献

- 1) 鈴木 隆：神戸大学博士論文，2000，pp.15-25.
- 2) A. J. Head, R. Sabbah : Recommended Reference Materials for Realization of Physico-Chemical Properties, 1987.
- 3) E. J. Prosen, M. V. Kilday, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1973 77A581.