

塩化カリウムの溶解エンタルピー測定

鈴木 隆

An Enthalpy of Dissolution of Potassium Chloride

Takashi Suzuki

When substances have changed chemically or physically, the heat of the chemical and physical change is obtained as exothermic and 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 thermocouples as the heat sensors and can measure micro heat energy. In this paper, the measurement principle and the reliability of the calorimeter will be reported in detail.

Keyword Calorimetry, Enthalpy of Dissolution, Potassium Chloride

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、物理的変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 の水への溶解熱を調べ、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。

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

*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)

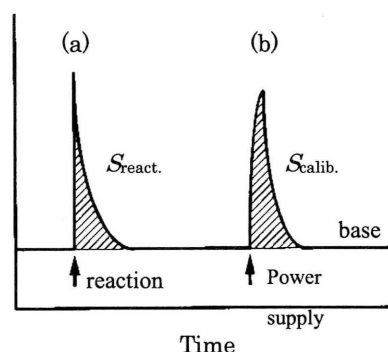


Fig.1 The typical heat flow curves : (a), the case of reaction; (b), the case of calibration.

式中の S_{react} と S_{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_{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。

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数十 mg 程度封入し、電子天秤にて精確に秤量した。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、アンプルを粉砕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。

4. 結果および考察

実測して得られた塩化カリウム溶解時および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 および Fig. 3 に示す。

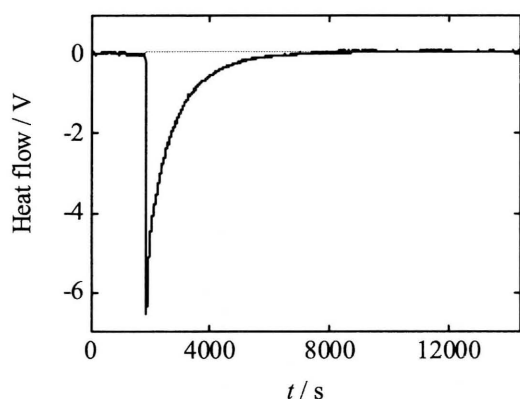


Fig. 2 Heat flow curve of dissolution of KCl in water.

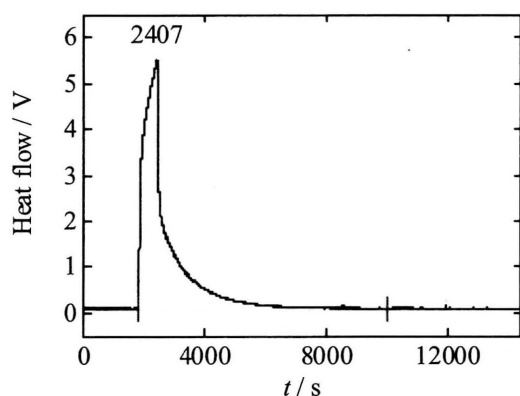


Fig. 3 Heat flow curve of Joule heat generation.

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 の熱流束 - 時間曲線は測定容器内において、大きさ既知のジュール熱を供給したため、正にふれている。Fig. 2 および Fig. 3 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。得られた溶解熱とその時の質量モル濃度を Table 1 に示し、Fig. 4 に図示した。

Table 1 塩化カリウム水溶液の溶解エンタルピー

M mol kg^{-1}	ΔH kJ mol^{-1}
0.008301	17.57
0.05482	17.35
0.06683	17.13
0.08559	17.13
0.1092	16.96
0.1448	16.92

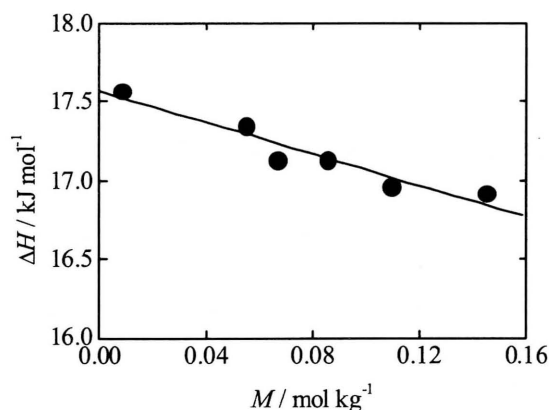


Fig. 4 The enthalpies of dissolution of KCl in water.

その結果、最小二乗法による線形フィット $\Delta H = A + BM$ により、

$$A = 17.57 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2)$$

$$B = -5.010 \text{ kJ kg mol}^{-1} \quad (3)$$

$$\sigma = 0.08 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4)$$

を得た。この値は塩化カリウムの水への溶解エンタルピーの標準値 (17.59 ± 0.01) kJ mol^{-1} ²⁾ と 0.1 % で一致し、測定に用いた熱量計の測定精度および確度が確かめられ、測定値の信頼性が十分であることを確認することができた。

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.