

低温型カルベ・マイクロカロリメーターを用いる 気-固反応カロリメトリー・システム

Calvet ミクロカロリメーターの特徴は、一定温度で長時間にわたって安定なベースラインを維持でき、試料の変化によって生じた熱を高感度で測定できる点にあります。気-固反応は不均一系の反応であり、固体内拡散が律速過程となって反応終結に長時間を要することが多く、このカロリメーターの特徴を生かせる反応の一つであると云えます。また、カロリメトリーと平行して平衡圧の測定を行なえば、 $\Delta_r G^\circ$ と $\Delta_r H^\circ$ から、標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ を求めることもできます。最近、金属-水素系を中心にこの様な適用が盛んになりつつあります。

今回試作したものは、Calvet ミクロカロリメーターの低温型を用いて230K-473Kで使用するもので、カロリメトリー部、データ収録部、気体定量部の三つの部分から成ります。

カロリメトリー部の反応セルは図1に示したもので、ステンレス鋼製、実効内容積は6.7 cm³で、気体は上部の4個の細孔を通して出入りします。校正用ヒーターを内蔵し、温度測定用の熱電対接点も備えています。

データ収録部ではカロリメーター出力電圧をデジタル電圧計で測定し、パソコンで自動収録と積分計算を行なっています。

図2に示した気体定量部では、気体定量ラインはバイレックスガラス製で、内容積約100 cm³、その内部の圧力は測定範囲 ± 1333 Pa (≈ 10 Torr)のMKS差圧センサー6でバラストタンク7との差圧を測定し、後者の圧力は水銀マンオメーター9で読むことによって測定しています。更に水銀大気圧計を併用すれば、大気圧以上、150 kPaまでの圧力を測定することができます。また、各部分にストレイン・ゲージ式の圧力センサーを配置し、圧力をモニターします。気体定量ラインの容積は基準体積容器5を用いて予め求めてあります。気体定量ライン、圧力センサー、バラストタンクは空気恒温槽(± 0.05 K)に収めて気温変動の影響を除いてい

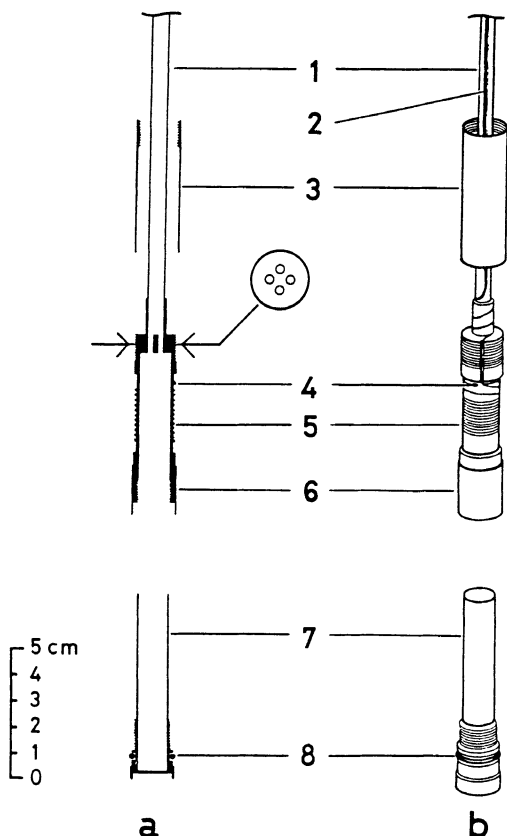


Fig. 1 Reaction vessel.
1, Stainless steel tube; 2, Lead wire; 3, Cover;
4, Thermocouple; 5, Heater wire; 6, Reaction
vessel; 7, Sample container; 8, O-ring.

ますが、念のためラインの温度は両端の温度の平均値を用いています。

気体の反応量は、はじめニードルコック3を閉じておいて定量ライン内の圧力を測定し、ついで3を開いて反応を進行させ、定量ライン内の圧力変化からセル内に送りこまれた気体量を求め、3よりセル側の体積とセル内の圧力変化から求めた残留気体量を差し引くことによって決定しました。セル側の体積は、空気恒温槽温度からカロリメーターの設定温度にわたる温度

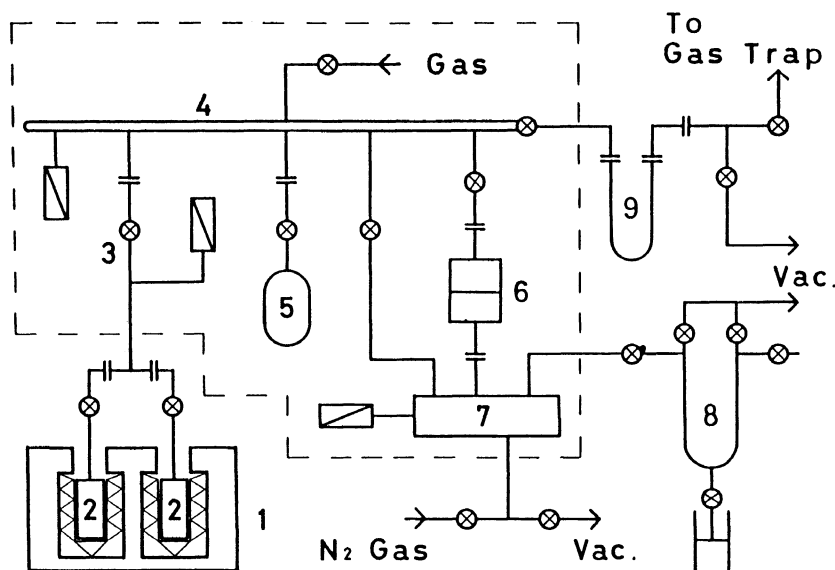


Fig. 2 , Air thermostat; $\otimes$, Greaseless stop-cock;
 , Pressure gauge (strain gauge type); $\text{---}\text{||}\text{---}$, Joint.
 1, Calorimeter; 2, Reaction vessel; 3, Needle cock; 4 Gas-handling line; 5, Reference volume vessel; 6, Differential pressure gauge (MKS); 7, Ballast tank; 8, Hg manometer; 9, Cold trap.

分布，器壁への気体吸着を含めた“見掛けの体積”として決定しましたが，気体がアンモニアの場合は吸着が長時間にわたって進行するため，“見掛けの体積”は時間の関数として求めました。

このシステムの性能を知る為に，塩化ニッケルとアンモニアの反応： $\text{NiCl}_2(\text{c}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{c})$ を353 Kと360 Kで測定しました。この反応は反応開始後，出力電圧が元のベースラインに復帰するのに16時間を要しました。298.15 Kと反応温度のエンタルピー差を温度ジャンプ法（研究紹介15参照）で測定し，文献値と併用して，298.15 Kでの標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ(298)$ を求めました。

反応進行度はアンモニアの反応量の測定で決定した他，生成物を秤量して求めました。全部

で5回の測定から得られた $\Delta_r H^\circ(298)$ は $-(422.5 \pm 2.7)\text{kJ mol}^{-1}$ [気体定量]， $-(422.1 \pm 2.0)\text{kJ mol}^{-1}$ [秤量]で，相互によく一致し，気体定量法による反応量決定の信頼性が確認されました。

NBS Table (1982)のデータを用いて算出した $\Delta_r H^\circ(298)$ は -412.1kJ mol^{-1} で，今回の値との差は 10kJ mol^{-1} (2.4%)です。文献値は種々の温度における解離圧の測定結果を総合して求められたものです。反応の性質からして，上記の差は特に大きいとは云えませんが，その原因について更に検討を加える予定です。

参考論文

栗山信宏，崎山稔，第20回熱測定討論会（大阪），Pc-01 (1984)。