

重酸素水 H_2^{18}O の熱容量と融解エンタルピー — 水の重酸素効果と重水素効果の比較 —

地球上に多量に存在する水、それは私たちが生きていくためには欠かせない物質となっています。それだけに昔から非常に興味深い対象として、いろいろな側面から研究が行われています。本研究室でも水に関して、氷のガラス転移や、KOHなどのドーピングによって誘起された相転移、包接水和物など数多くの研究を行ってきました。今回は、自然界に0.2%しか存在しない重酸素水 H_2^{18}O の熱容量測定を行って、重酸素 ^{18}O による水の同位体効果と重水素による同位体効果との比較から、物理化学的な考察を行いました。

実験には市販の H_2^{18}O 試料を真空蒸留して用いました。試料の同位体比は質量スペクトル分析によって、 $^{18}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{16}\text{O} = 0.962 \pm 0.005 : 0.001 : 0.037$, $^1\text{H} : ^2\text{H} (\text{D}) = 0.994 \pm 0.001 : 0.006$ と決められ、この結果から H_2^{18}O が95.0%と決定しました。試料量が少なかったため、測定には本レポートNo.11で既にご紹介した断熱型マイクロカロリーメーター2号機を使用しました。測定試料量は0.89413g、測定温度範囲は9~300Kです。試料の化学的純度は部分融解法により、

99.999%以上と決められました。

測定された熱容量や融解エンタルピーは、同位体の混合による過剰熱容量、過剰エンタルピーがないものとして、軽水 H_2^{16}O および重水素水 D_2O のデータを用いて100% H_2^{18}O の値に換算しました。表1に本実験で決められた H_2^{18}O の三重点と融解エンタルピーを、 H_2^{16}O と D_2O の値と共に載せました。この表から H_2^{18}O の三重点と融解エンタルピーは、 H_2^{16}O とさほど差がないことがわかります。他方、 D_2O の三重点と融解エンタルピーは H_2^{16}O と比べて幾らか違いが見られます。このことは、重酸素効果が重水素効果に比べてあまり大きくないことを意味しています。

図1と図2は、 H_2^{18}O および D_2O の熱容量と H_2^{16}O の熱容量との差を示したものです。縦軸のスケールの大きさに御注意下さい。図1からわかるように、 H_2^{18}O と H_2^{16}O の熱容量差は $1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下となっています。これは図2の D_2O と H_2^{16}O の熱容量差に比べて、かなり小さな値となっています。融解によって水の熱容量は氷の熱容量の2倍近くに増加することは有名

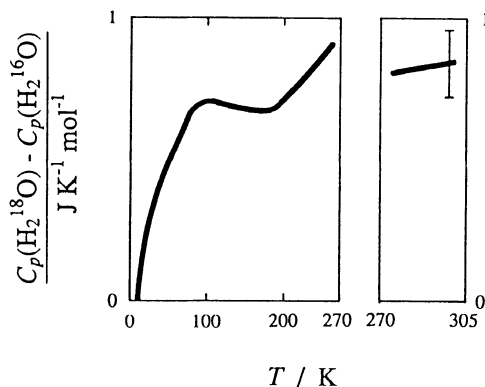


Fig.1 Heat capacity differences between H_2^{18}O and H_2^{16}O in the crystalline and the liquid phases. The bar indicates the magnitude of the standard deviation.

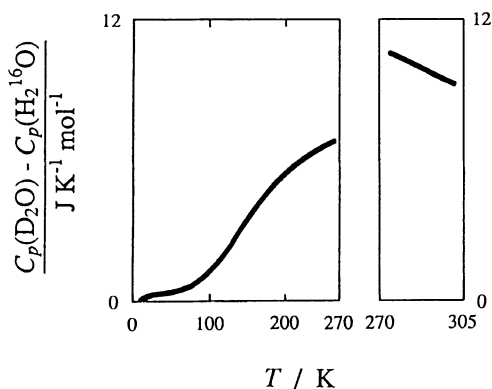


Fig.2 Heat capacity differences between D_2O and H_2^{16}O in the crystalline and the liquid phases.

Table 1 Triple point temperatures and enthalpies of fusion of isotopic water.

	T_t/K	$\Delta_{fus}H/kJ\ mol^{-1}$
$H_2^{18}O$	273.46 ± 0.01	6.029 ± 0.004
$H_2^{16}O$	273.16	6.007 ± 0.004
D_2O	276.85	6.315 ± 0.006

な事実です。しかし、この図で明らかなように $H_2^{18}O$ と $H_2^{16}O$ との熱容量差は融解前後で変化が見られません。これは図2において融解前後で顕著なジャンプが見られるのとは対照的です。

以上の結果からどのようなことが言えるでしょうか？水の熱容量には分子間の格子振動〔並進振動と回転（秤動）振動〕が主に寄与しています。酸素原子と水素原子の質量比が非常に大きいので、水分子の並進運動と回転運動はそれぞれ酸素原子と水素原子の運動で表すことができます。それ故、水の熱容量の重酸素効果は水分子の並進運動に対して敏感になります。ところが融解時には水素結合の切断が生じ、それによって水分子の回転運動の励起が促進されます。従って、 D_2O の慣性モーメントが $H_2^{16}O$ の2倍であることから、図2で見られるように融解による熱容量差は D_2O の方が $H_2^{16}O$ よりも大きくなります。他方、今回の重酸素効果の結果は、融点での並進運動の熱容量に著しい変化がないことを示しています。 $H_2^{18}O$ 分子の回転運動の励起は、融解時の水素結合の切断によって $H_2^{16}O$ 分子と同程度に促進されます。実際には融解によって体積の収縮が起こりますので、並進運動による熱容量が変化し、そのために重酸素効果が生じ

ます。しかし、その効果は非常に小さいと思われます。一方、液体の水の熱容量には分子内振動の寄与が全体の1%以下しかありません。それで分子内振動の寄与を差し引いた水の熱容量は、単に分子間振動によって解釈することはできません。なぜならば、液体の水の熱容量は古典的な調和振動子モデルから得られる値 $6R$ よりも50%ほど大きいからです。すなわち、液体の水の熱容量は連続的な水素結合の切断に主として起因していると考えられます。重水素結合の切断に要するエネルギーは、零点エネルギーの差のために軽水素結合の切断エネルギーよりも大きいでしょう。従って、この水素結合の切断エネルギーの差が、図2で見られる融点での熱容量差のジャンプを引き起こしていると考えられます。

この重酸素水の精密熱容量測定は、本研究室で開発された断熱型マイクロカロリーメーターにより初めて実現しました。この装置を使うことにより、今後さらに重酸素水に関する知見を深めることができるでしょう。

参考文献

長野八久, 宮崎裕司, 松尾隆祐, 菅 宏, 第14回溶液化学シンポジウム (奈良), P05 (1991).