

低温用昇華熱測定装置

昇華, 即ち物質の固相から気相への転移は, 一次転移で, 潜熱(昇華熱)を伴います。この昇華熱を得る方法は, カロリメトリーによる直接法と, その他の手段を用いる間接法に大別できます。後者は, 蒸気圧を測定し, Clausius-Clapeyron 式によって計算するのが一般的方法です。

間接法によって得られる値の正確度は, カロリメトリーによる直接法に比べ劣りますが, 実際にはこの方法によらなければならないことも多くあります。一方, カロリメトリーによる場合は, 室温での試料の状態(気体, 液体, 固体)によって測定装置が異なり, 断熱型熱量計, カルベ型熱量計, フロー熱量計によるものに分類できます。後の2つの方法は, 比較的少量の試料で, 蒸気圧の低い物質について, 室温以上の温度での測定に適しています。断熱型熱量計は, 試料を室温以下の任意の温度に, 容易に保つことができるため, 室温で気体状態にあるような高い蒸気圧をもった物質についても測定が可能となります。

断熱法では原理的に, 試料を平衡状態に保ちながら昇華させたときの, 昇華に要した熱と昇華した試料量を得ることが必要です。従って, まず断熱条件下で試料を昇華させ, それによって引き起こされる試料の温度低下を電気エネルギーで補うと同時に, 昇華した試料は外部で捕集します。そして, 平衡状態に達した後の加えた電気エネルギーを計測し, 試料量を定量します。

この実験で重要なことは, 試料を準静的に昇華させること, 即ち試料容器内の圧力は昇華温度での試料の平衡蒸気圧になっていることです。試料が準静的に昇華していることは, 昇華速度を変えて測定すると確かめることができます。もし, 得られた昇華エンタルピーが昇華速度に依存するならば, この条件は満たされていないことになります。

今回, 研究室既設の蒸着用断熱型熱量計を利用して低温での昇華熱測定装置を開発しました。そして装置の性能をテストするために, 昇華点が 209.4 K である SF₆ の昇華熱を測定しました。昇華条件は 186.0 K, 18.6 kPa に選びました。

Table 1. Experimental sublimation enthalpy measurement of SF₆. T_{sub} , the sublimation temperature averaged over all the segments of the electric energy measurement; Q , the electric energy input; ΔE_{cor} , the correction term for the heat leakage; v , the rate of the sublimation; Δt , the total time of the measurement; w , the weight of the sample collected in the ampule; $\Delta_{sub}H_m$, the molar enthalpy of sublimation; $\Delta_{sub}S_m$, the molar entropy of sublimation.

$\frac{T_{sub}}{K}$	$\frac{Q}{J}$	$\frac{\Delta E_{cor}}{J}$	$\frac{v}{mg \text{ min}^{-1}}$	$\frac{\Delta t}{min}$	$\frac{w}{g}$	$\frac{\Delta_{sub}H_m}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{sub}S_m}{JK^{-1}mol^{-1}}$
185.990	878.716	-0.483	13.9	397	5.525	23.219	124.84
186.005	945.017	-0.286	15.6	382	5.946	23.208	124.77
186.006	926.703	-0.177	17.0	342	5.830	23.214	124.80
186.014	756.259	-0.194	19.3	246	4.754	23.231	124.89

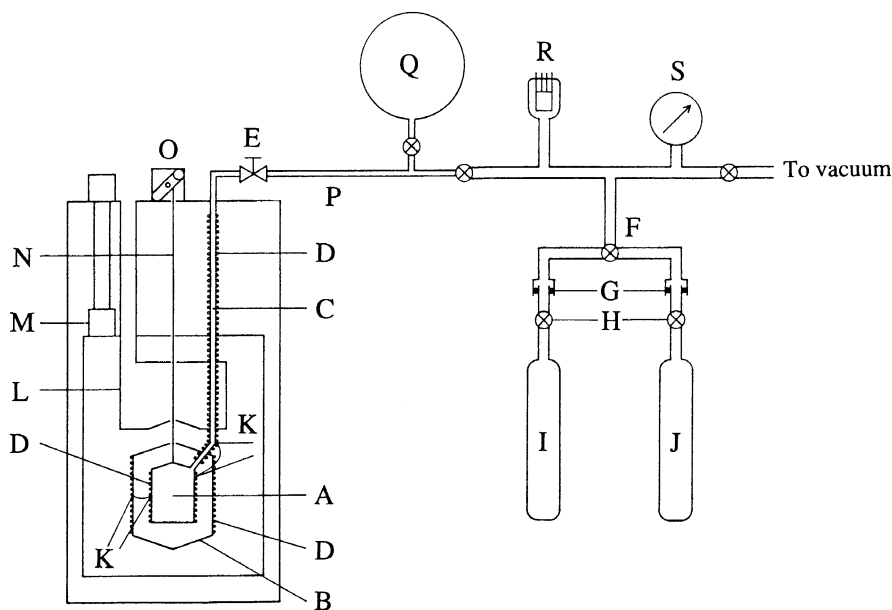


Fig.1 Diagrammatic scheme of calorimeter equipment. A, sample cell;B, adiabatic shield;C, sample transfer tube (0.8 mm I. D., about 120 cm);D, manganin heater wire;E, micro valve;F, three-way tap;G, O-ring joints;H, valves;I and J, ampoules;K, Chromel-Constantan thermocouple;L, refrigerant tank;M, built-in refrigerator;N, braided nylon wire;O, winch;P, copper tube (1.8 mm I.D., about 200 cm);Q, gas storage vessel;R, manometer (10^{-2} - 10^{-7} Torr);S, manometer (1-760 Torr).

図1に装置の概略を模式的に示します。測定中にステンレス管内で試料が凝縮することを防ぐために、ステンレス管Cの温度を2 K高く保ちます。管から試料容器への熱の流入は、シールドBの温度をやや低めにして補償します。そうしておいて、ニードルバルブEを開き、試料容器A中の試料を液体窒素で冷却した2つのアンプルの一方Iに捕集します。そして同時に、電気エネルギーを加え、試料容器の温度をほぼ一定に保つようにします。通常この段階で、試料容器中の20~30%の試料が昇華します。定常状態に達した後、三方コックFを回し、もう一方のアンプルJと試料容器をつなぎ、同時に時間計測を開始します。電気エネルギーは60 sを1サイクルとして、0.1%以内の確度で電流、電圧を測定して計算します。途中試料容器の温度ドリフトが大きくなると、サイクルに合わせて電流値をわずかに変えてやります(0.3 mW内)。5 g程度試料を捕集した後、サイクルに合わせて、三方コックを回して昇華熱測定を終わります。終温度は、

始温度と2 mK以内で一致するようにします。測定後、初めと同じ条件で試料容器の温度ドリフトを測定し、熱容量と測定時間を掛けて昇華熱測定中の熱もれを見積ります。試料量は、1 mgの精度で質量を測って決定します。

結果を表1に示します。昇華速度を変えて測定しても、測定誤差内で4回の昇華熱の値は一致しました。このことは、試料が準静的に昇華していることを示します。測定誤差0.06%は過去に開発されてきた種々の昇華熱測定カロリメータの精度と比べても、十分によい値です。

この様な昇華熱測定は、低温での固体の物性研究においても重要な役割を果たします。例えば、昇華熱は熱容量測定の結果と共に第三法則エントロピーの算出に用いられます。この値と分光学的エントロピーの値を比較することによって、残余エントロピーがあるか否か、即ち最低温相が秩序相であるか否かを判断することができます。この実験によって、 SF_6 は0 Kで完全に秩序化することが判りました。