

解 説

吸 着 熱 測 定 法

葛 上 久*

Calorimetry of Absorbed Heat
Hisashi KUZUKAMI

ま え が き

土の物理的性質は土中水の量の多少によって大きく変る。とくに細粒土では、多量の水を保持しうるので土の物理的性質に与える影響も広範囲である。また細粒土は比表面積が大きいので界面活性の影響も無視できない。たとえば、気乾状態の土中水は土粒子表面にÅ単位で吸着されていることになる。このような水は普通水とは質的に異なる性質を呈し、ひいては土の物理性にも影響しているものと考えられる。

熱測定はこのような質的に変化した水(吸着された水)の熱力学的情報を比較的容易に測定できるとともに、種々の含水状態においても測定できる利点がある。本編は土の物理的性質を新たな方向から解析できる“熱測定法”

についてその概略をのべる。

1. 熱測定の方法

はじめに熱測定の対称となる熱の種類を挙げると表1のようなものである。

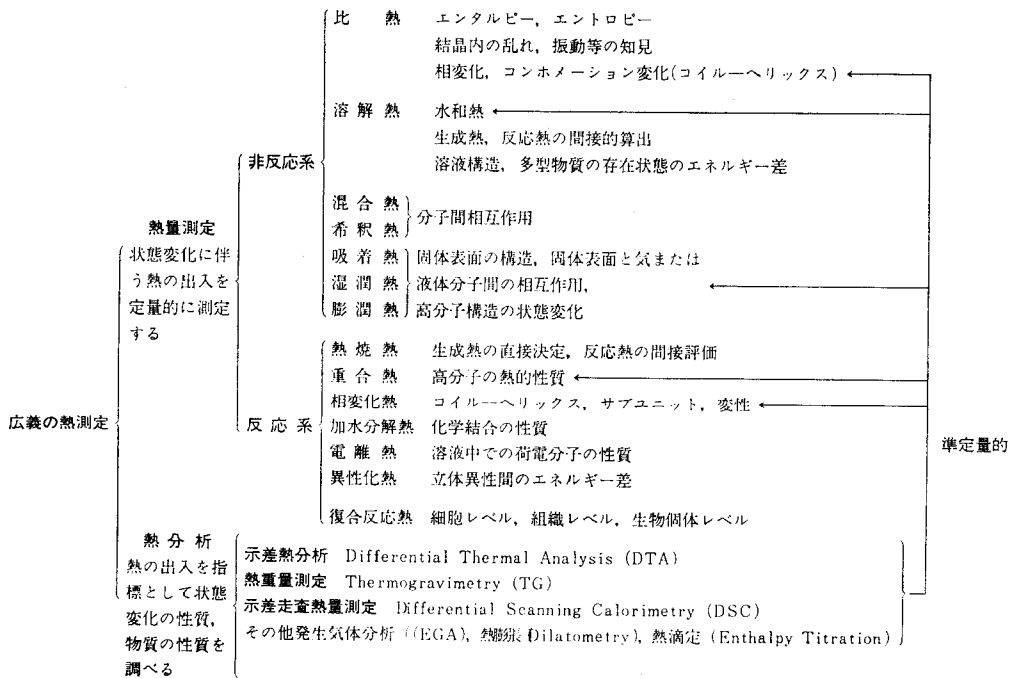
すなわち広義の熱測定とは

- 1) 熱量測定：状態変化に伴う熱の出入を定量的に測定するもの
- 2) 熱分析：熱の出入を指標として状態変化の性質、物質の性質を調べる

の2種類に分類できる。ここでは熱量測定について述べる。

熱測定とは、物質が状態変化するときの熱の出入を実測するものであるから、そうして得られたものは内部エ

表-1 熱測定の種類(文献3より転載)



エネルギー差 (ΔE) またはエンタルピー差 (ΔH) である。通常熱測定は“開かれた系”すなわち定圧で行うのでエンタルピー変化 (ΔH) を測定することになる。

熱力学では、変化の起り易さは、その状態の保有する全エネルギーとともに物質のとり得る微視的な状態数の大小によっても律せられることがわかっている。すなわち、エントロピー (S) という概念であり、分子論的にとりうる状態の数 W と次の関係がある。

$$S = k \ln W \quad (i)$$

物質の状態すなわち安定性あるいは変化の起り易さを記述するエネルギーの単位をもつ量 (自由エネルギー (G)) は前述の二つのパラメーター、すなわち保有する全エネルギーとそれが微視的にどのように分配されているかという状態数によって次式で与えられる。

$$G = H - TS \quad (ii)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (iii)$$

(T : 絶対温度)

エンタルピー変化 (ΔH) と同様エントロピーも熱測定により与えられる。

(ii) 式に他の熱力学の定義を導入して

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (iv)$$

(C_p): 定圧比熱)

が得られるので積分すると

$$S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \left(\frac{C_p}{T}\right) dT \quad (v)$$

となる。絶対零度でのエントロピーを零とおくと (第三

法則)

$$S(T) = \int_0^T \left(\frac{C_p}{T}\right) dT \quad (vi)$$

となり、定圧比熱 C_p が温度の関数として既知なら、物質固有のエントロピーを求めることができる。

また、比熱の測定値から、次式

$$H(T) = \int_{T_0}^T C_p dT + H(T_0) \quad (vii)$$

により物質のエンタルピーも決定できる。

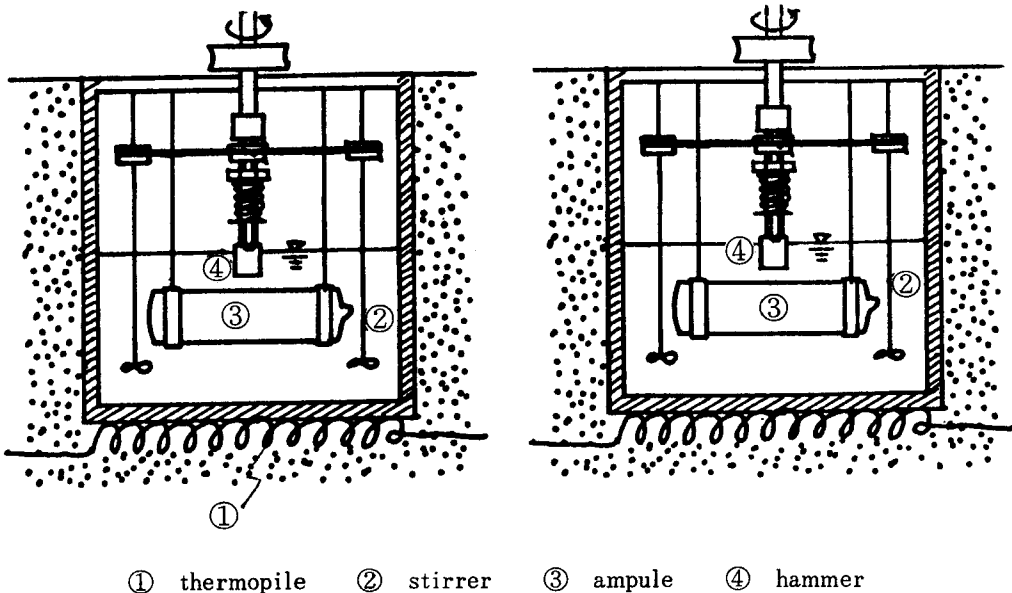
このように、比熱の測定はエントロピー、エンタルピーを与え、またそれらを組合せて (ii) 式の自由エネルギーが得られる。こうして得られた熱力学量は大変有用なものであり、任意の反応における平衡定数や反応の性質に関する熱力学的情報を導くことができる。

2. 実験装置および実験方法

熱測定装置はサーモモジュール型双子型熱量計 (図-1) を使用するのが便利である。本熱量計は2つの同じ熱容量の熱量計容器を使用し、熱検出端子を接続したもので、攪拌やアンプル (試料封入容器) の破壊など測定に伴う系固有の不要な熱を打ち消すとともに、周囲温度 (恒温槽の温度) の変動による熱測定結果への影響を消去するようになっている。双子型熱量計は多種市販されているので実験目的に応じた適当な機種を選択が可能である。

実験は大略次のような順序でおこなえばよい。¹⁾

- 1) 試験しようとする土 (0.5~5 g) を正確に秤量し



① thermopile ② stirrer ③ ampule ④ hammer

図-1 熱量計の模式図

註 1) 筆者が実験に供した熱量計は本学農学部生物物理化学研究室で試作されたもので市販品とは、機能および作動方法に多少の違いがある。

アンプルに封入する。湿潤土のときは含水比を測定しておく。

2) 熱量計容器中のアンプルホルダーにアンプルをセットする。比較容器にも空のアンプルをセットする。

3) 熱量計容器に水を入れるが、固-液反応か固-気反応かによって次のようにする。

a) 固-液反応の場合は一定量(例えば20ml)を2つの容器に入れる。ホルダーにセットされたアンプルは水中に浸るようにする。

b) 固-気反応の場合には熱量計容器の中につるした蒸発用小皿に水を入れ、容器内を飽和状態にしておく。

4) アンプルをセットし、水を入れた容器を双子型熱量計の恒温槽にセットする。恒温槽内に設置されている熱検出装置は容器が丁度あまり込む大きさになっている。筆者の使用した装置は熱量計容器と熱検出装置間の熱伝達を良くするために、流動パラフィンを入れて両者のすき間を満たした。

5) 熱量計容器内の攪拌装置を作用する。攪拌装置の回転はアンプル破壊用ハンマーの作用にも用いる。攪拌の場合にはある回転方向に動かし、逆回転すると攪拌はそのまま続けながらハンマーが作用してアンプルを破壊する。

6) 熱検出器を接続した記録計の動きから2つの容器が熱平衡になるのを確認後ハンマーでアンプルを破壊し試験を開始する。そして記録計のペンがベースラインに戻った時点で試験は終る。

3. 実験結果の解析方法

ある2つの物体に温度差がある場合には熱交換が起りその温度差は時間とともにその温度差に比例した速度で減少する。いま2つの系があって、その一つが一定温度に保たれ、もう一つの系が温度変化を起すものとする、時間 dt の間に dq の発熱があれば、そのときの温度上昇速度は dq/dt である。しかし、観測される温度上昇速度 dq'/dt は冷却効果のために冷却速度 dQ/dt だけ差引いたものになる。

$$dq'/dt = dq/dt - dQ/dt \quad (\text{viii})$$

ここで冷却速度は温度差に比例するから、比例定数を K とすると

$$dQ/dt = Kq' \quad (\text{ix})$$

(ix) 式を (viii) 式に代入して

$$dq'/dt = dq/dt - Kq' \quad (\text{x})$$

(x) 式を積分すると

$$\int dq' = \int dq - K \int q' dt + C$$

$$\therefore q' = q - K \int q' dt + C$$

ここで積分定数 C は $t=0$ における2つの系の温度差であるから0である。

$$\therefore q' = q - K \int q' dt \quad (\text{xi})$$

(xi) 式を変形して

$$q = q' + K \int q' dt \quad (\text{xii})$$

従って真の温度変化は見かけの温度変化とその積分値に冷却定数 K を掛けたものの和に等しいことになる。すなわち、観測される温度変化を $g(t)$ とすると、冷却効果を補正することにより反応に伴う真の温度変化 $f(t)$ が得られる。 $f(t)$ は反応の進行そのものを示すものであり、反応速度論的に応用できる。

a) cooling constant (K) の求め方 (図-2, (a))

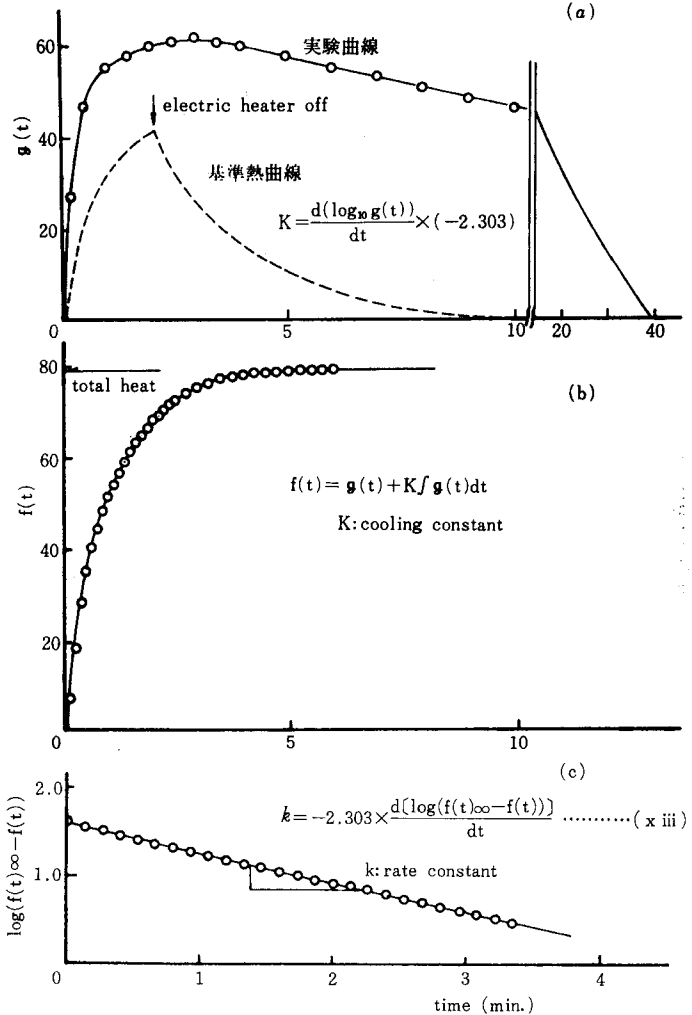


図-2 熱測定 の 解析例

2つの熱量計容器にアンプルをセットした状態で両者が温度平衡に達した後、試料用熱量計容器に一定量の熱量を熱源（電熱）より与える。熱源を切ると、記録紙上のペンは冷却効果のために、時間とともに対数減衰の曲線を描く。この曲線を standard heat curve と呼ぶ。

冷却定数 K は次式より算出する。

$$K = d \log_{10} g(t) / dt \times (-2.303)$$

b) 発熱量の求め方 (図-2(b))

(xiii) 式から求められるが、次のようにして求めることもできる。まずヒーターで一定量の熱量 (Q_0) を与えて $g(t)-t$ 曲線を描く。その面積を $F_0 \text{ cm}^2$ とする。また供試土の発熱によって得られるチャート上の面積を $F \text{ cm}^2$ とすれば、供試土の発熱量 Q は次式によって直接求めることができる。

$$Q = F \times Q_0 / F_0$$

c) 速度定数 (k) の求め方 (図-2(c))

(xiii) 式から次のようにして求める。

- ① $\log\{f(t) - f(t)\}$ vs t を描く。
- ② $d[\log\{f(t) - f(t)\}] / dt$ を求める。
- ③ $k = -2.303 \times d[\log\{f(t) - f(t)\}] / dt$
- ④ half-life period は $0.693/k$ である。

4. 熱測定の一応用例⁹⁾

いままで述べてきた熱測定結果から、土-水系の反応に関する数種の情報を得ることができる。その結果と土の物理的性質発現機構の相互関係から2, 3の知見をえている。^{4), 8), 9)}

ここで熱測定の一応用例として、関東ロームにみられる初期含水比と工学的性質の間の特殊性（例：締固め試験における初期含水比の影響）に対する解析例を述べる。

初期含水比と発熱量の間に直線関係があるならば、Henry型吸着式 ($v = ap$, ここに v : 吸着量, p : 平衡圧, a : 定数) 類似の現象として解析できるが、関東ロームの初期含水比 (w_i) と吸着熱の間には双曲線型の関係が認められるので Langmuir 吸着式と類似の解析を行なうことにし、まず次式を考える。

$$q_i = q_0 - q_{ob} = a w_i / (b + w_i) \quad (\text{xiv})$$

ここに q_{ob} : w_i に対するみかけの発熱量

$$q_0: w_i = 0 \text{ のときの } q_{ob}$$

q_i : w_i に対する発熱量

a, b : 定数

上式は放物線になるが、直線関係の方が解析しやすいので次式に改める。

$$1/q_i = b/a \cdot 1/w_i + 1/a \quad (\text{xv})$$

(xv) 式はこう配 b/a , 切片 $1/a$ の直線である。さらに, xiv 式の微分は微分吸着熱を与えるが, 炉乾土に水が吸着される際の熱量は $(dq_i/dw_i)_{w_i=0} = a/b$ となる。

詳細は省略するが, 本解析によって関東ロームの工学的性質の不可逆性, すなわち水分履歴の特殊性に対する一つの解答を得ることができる。

あ と が き

本編は土, とくに細粒土の工学的性質研究のための熱測定法について概説したものである。詳しくは物理化学の成書や熱測定学会誌および引用文献^{1) 2) 3) 6) 7)}を参照されたい。また, 土壌の物理性研究のための応用例については引用文献^{4) 5) 6) 8) 9)}を参照されたい。

引用文献

- 1) 慶伊富長: 吸着, 共立出版 (1971)
- 2) 須藤: 比表面の測定, 土壌の物理性, No. 16 (1967), pp. 39-42
- 3) 高橋: 生物化学の分野における熱測定, 生物物理12-1 (1972), pp. 27-44.
- 4) 葛上・高橋: 細粒土の工学的研究のための熱測定, 第8回熱測定討論会要旨集 (1972), pp. 66-67.
- 5) 深田・高橋: でんぶんの湿潤過程における熱的性質, 第9回熱測定討論会要旨集 (1973), pp. 148-149.
- 6) M.L. Sharma, G. Uehara and J.A. Mann, Ja: Thermodynamic properties of water adsorbed on dry soil surface, Soil sci. 107-2 (1969), pp. 86-93.
- 7) 高橋: おそい反応のためのサーミスター方式双子型熱量計について, 分析機器7-6, pp. 367-373.
- 8) 葛上: 細粒土の工学的性質研究のための熱測定について, 農土論集, 68, (1977)
- 9) 葛上: 関東ロームの水分履歴現象に対する一考察, 農土論集, 69, (1977)