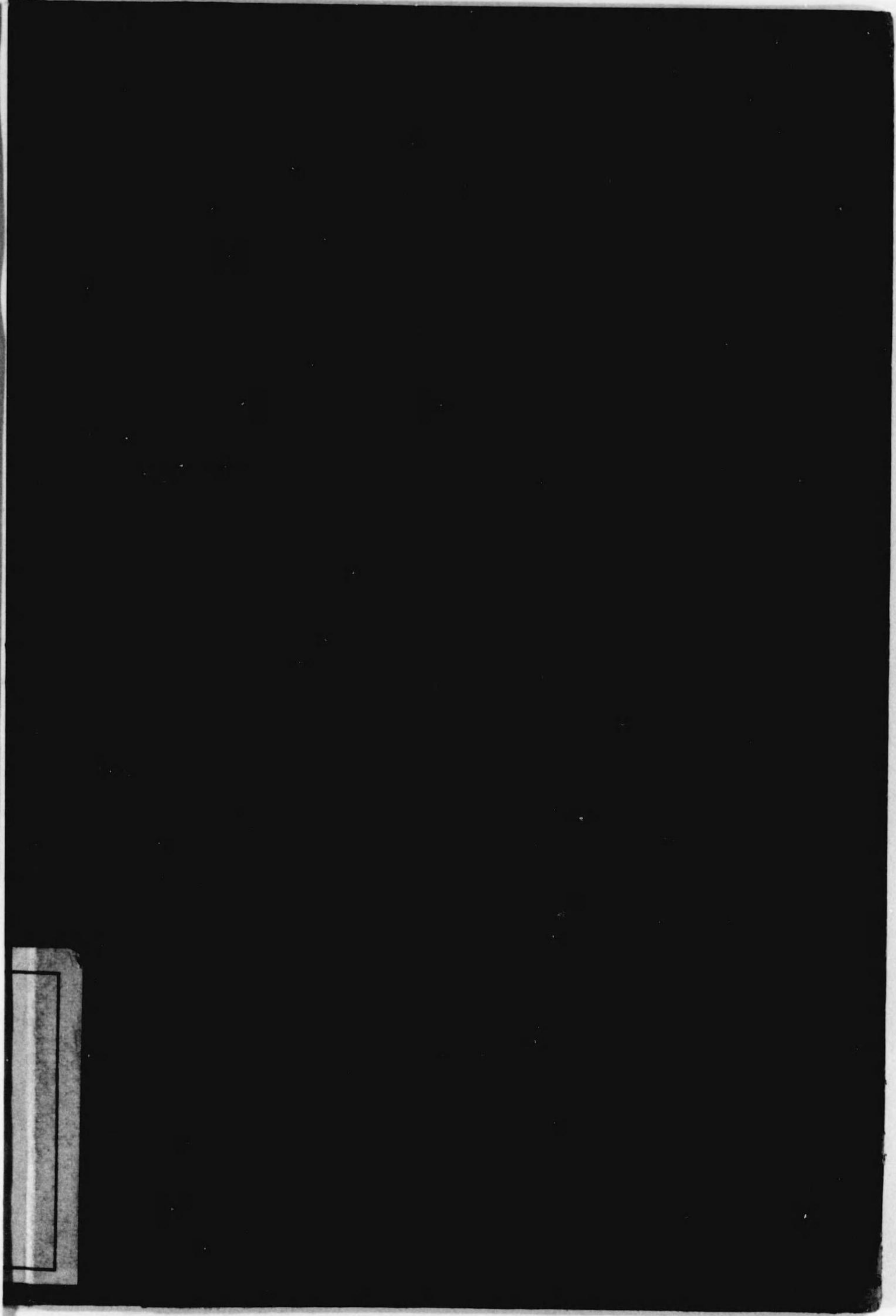


始



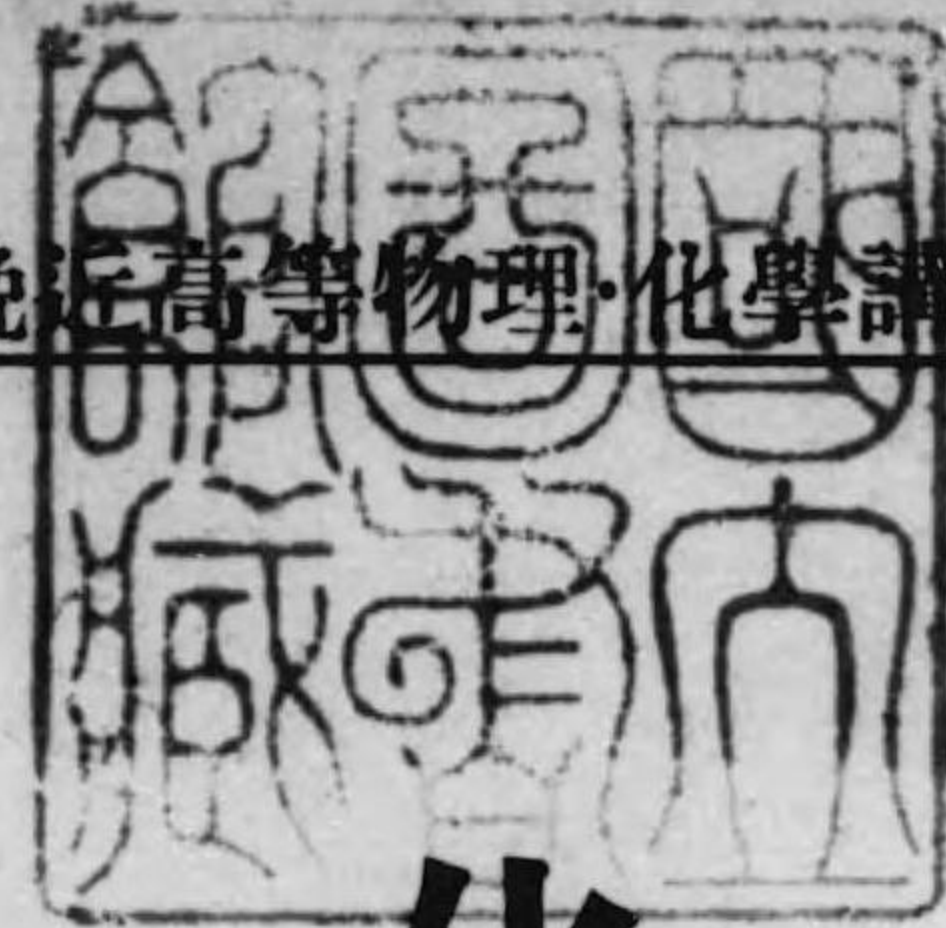
24. 6. 27

431.6
T0.55

431.6
T0.55

最近高等物理·化學講座

7-164
と



熱 化 學

東北帝國大學助教授

理 學 士

富 永 齊

東 京

共 立 社 發 行



目 次

第一章 熱化學に於ける基礎的事項

- § 1. 緒言… … … … … 1
- § 2. 熱容量と比熱 … … … … … 2
- § 3. 熱量の單位… … … … … 4
- § 4. 實熱量… … … … … 6
- § 5. 熱化學反應式 … … … … … 9
- § 6. ヘスの法則・總熱量一定の法則 … … … … 10
- § 7. 實熱量と溫度 … … … … … 18

第二章 熱化學測定法

- § 8. 簡單なる熱化學的測定 … … … … … 16
- § 9. 熱量計の熱容量, 水當量… … … … … 17
- § 10. 熱量計と其周圍との間の熱の交換(其1) … … … 20
- § 11. 熱量計と其周圍との間の熱の交換(其2) … … … 26
- § 12. 斷熱熱量計… … … … … 27
- § 13. 恒溫熱量計… … … … … 29

第三章 生成熱

- § 14. 燃燒熱… … … … … 33
- § 15. 生成熱… … … … … 39
- § 16. 原子結合の熱化學 … … … … … 41

第四章 潜熱

§ 17. 各種の潜熱…	43
§ 18. 蒸發熱…	48
§ 19. 蒸發熱と溫度…	48
§ 20. 融解熱…	48
§ 21. 轉移熱…	50
§ 22. 金屬からの電子の蒸發熱…	50

第五章 混合物

§ 23. 溶解熱…	54
§ 24. 稀釋熱…	58
§ 25. 固態結晶の生成熱…	60
§ 26. 固態結晶の溶解熱…	63
§ 27. 熱中和の現象…	67
§ 28. 中和熱…	68

第七章 吸着熱

§ 29. 固態面に於ける氣體の吸着熱…	71
§ 30. 吸着熱と溫度との關係…	77
§ 31. 金屬面に於ける氣體の吸着…	80
§ 32. 浸潤熱…	81
§ 33. 凝結熱及び解膠熱…	82

索引…	85
-----	----



熱化學に於ける基礎的事項

§ 1. 緒言 我々の日常用ひる燃料はそれが燃える時、何程の熱を出すものであるか、或は我々が攝取する食物は体内にて變化して何程のエネルギーを吾人に與へて居るものであるか等と云ふ人生に深い關係を持つて居る化學變化に對しては極めて古くから人の注意を惹いて居つた事であらふ。Boyle, Lavoisier, Laplace, Dulong, Davy 其他有名な科學者が此方面に關する研究を試み、歴史的の文獻として今日にまで残つて居るものが澤山ある。

併し熱量の測定と云ふ事は凡そ測定と名のつくものの内で最も困難なものの一つである。正確を期し、精密を賭すれば益々其困難さを増すものである。光の波長の測定や電氣の抵抗の測定等は今日の實驗法を以てすれば随分こまかい數値までも測り得る事になつて居る相であるが、熱の測定は之れに比べると遙かに精細の程度に於て劣つて居る。今日に至つて尙此の様な状態であるから、遙か昔の大學者達の行つた測熱實驗の結果は少くとも數字的立場から見れば殆んど信を置くに足りない。餘りに實驗法が精細を缺いて居つた。併し兎に角定量的の數字が出始めたのはエネルギー法則が確立された後の事であつて、ジュールの實驗(1842—1850年)以後であると云ひ得る。

熱化學に於ては化學反應に伴ふ熱の變化及び内部エネルギーの變化を研究の主題とする。熱の變化とは熱が其物質系に

吸収されるか或はその物質系外へ發生されるかを云ふのであつて化學變化に由て熱が吸収される様な反應を吸熱反應と云ひ熱が出る反應を發熱反應と云ふ。

§2. 熱容量と比熱 熱とは何かと云ふ問題は此處では議論しない。又溫度と云ふ文字の意味にも觸れない事にする。然も低い溫度 T_1 にある物體(A)がそれより高い溫度にある物體(B)に接觸するか、或は其他何等かの方法で熱の交通が出来る様にされたとすると、吾人の經驗によればAは暖められ、Bは冷える。充分時間が経過するとAとBとの溫度は相等しくなる。此現象を熱がBからAへ流れたと考へ、最後に到達した釣合ひの状態を熱平衡にあると云ふ。此時の溫度を T_0 とする。Bに於ては或る量の熱(Q)が流れ去つた爲めに溫度が T_2 から T_0 まで降り、Aに於ては丁度それだけの熱量(Q)が流れ込んだ爲めに溫度が T_1 から T_0 まで昇つたものと考へ、 T_1-T_0 間にAの持つ熱の含有量を U'_{10} 、 T_0-T_2 間にBの持つ熱の含有量を U'_{02} とすれば

$$U'_{02} = U'_{10} = Q \dots \dots \dots (1)$$

一つの物體を熱し又は冷す時、その熱する程度又は冷す程度が大なる程、換言すれば溫度の差が大なる程移動する熱量は大である。而して溫度の差が比較的小なる時は加へた(又は取り去つた)熱量とその爲めに生じた溫度の差とは比例すると見得るならば次式が得られる。

$$U'_{12} = Q = k(T_2 - T_1) \dots \dots \dots (2)$$

k は比例恒數であつて此物體の熱容量と云ふ。 $T_2 - T_1 = 1$ である時に對する熱量 Q 即ち此物體の溫度を $1^\circ C$ だけあげるに要する熱量である。

又更らに一の均一な物體の溫度を $1^\circ C$ だけ變化させるに要

1) Endothermic 2) Exothermic 3) Heat Capacity

する熱量はその物體の質量に比例すると見て k を次の様に表はす。

$$k = [c] m \dots \dots \dots (3)$$

m は物體の質量を表はし、 $[c]$ は再び比例恒數である。 $[c]$ の意味を上を溯つて考へると次の式が得られる。

$$[c] = \frac{U'_{12}}{m(T_2 - T_1)} = \frac{u_{12}}{T_2 - T_1} \dots \dots \dots (4)$$

u_{12} は $\frac{U'_{12}}{m}$ であつて、此物體の單位質量の熱の含有量である。 $[c]$ を此物質の比熱と云ふ。比熱 $[c]$ は其物體の $1g$ の熱容量である。

若し物體が不均一な物質であつて A_1, A_2, A_3, \dots 等の集りであるとし、 A_1, A_2, A_3, \dots 等に對する質量及び比熱が夫々 m_1, m_2, m_3, \dots 及び $[c_1], [c_2], [c_3], \dots$ 等であるとすると普通に次の關係があるとせられる。

$$k = m_1[c_1] + m_2[c_2] + \dots = \Sigma m \cdot [c] \dots \dots \dots (5)$$

複雑な組成を持つ物體の熱容量(k)はその成分の熱容量の和である。即ち熱容量は加成的である。

物理學や化學に於ては、殊に化學に於ては、 $[c]$ を $1g$.に就て云ふ代りに 1 瓦原子又は 1 瓦分子に就て考へる方が便利な場合が多い。 1 瓦分子又は 1 瓦分子に就ての比熱を夫々原子熱、原子比熱又は分子熱(分子比熱)と云ひ大文字 C で表はすのが常である。 $[c]$ と $[C]$ との間には從つて次の關係がある。

$$[C] = A \cdot [c] = \frac{U_{12}}{T_2 - T_1} \dots \dots \dots (6)$$

$$[C] = M \cdot [c] = \frac{U_{12}}{T_2 - T_1} \dots \dots \dots (6')$$

茲に A, M は此物質の原子量及分子量であつて U_{12} は此物質 1 瓦分子の $T_2 - T_1$ 間に於ける熱の含有量である。

一般に物質の比熱は溫度の如何に由て異なる。故に或る一つ

1) Additive 2) Atomic (Molecular) Heat

の温度に於ける比熱を云々する爲めに $T_2 - T_1$ を極めて小さくとり dT , 之れに對應して熱量 Q 又は U も極めて小さい dQ 又は dU とすると、之れに對する比熱を c , 原子熱(分子熱)を C とすれば

$$c = \frac{du}{dT} = \frac{dq}{dT} \dots\dots\dots (7)$$

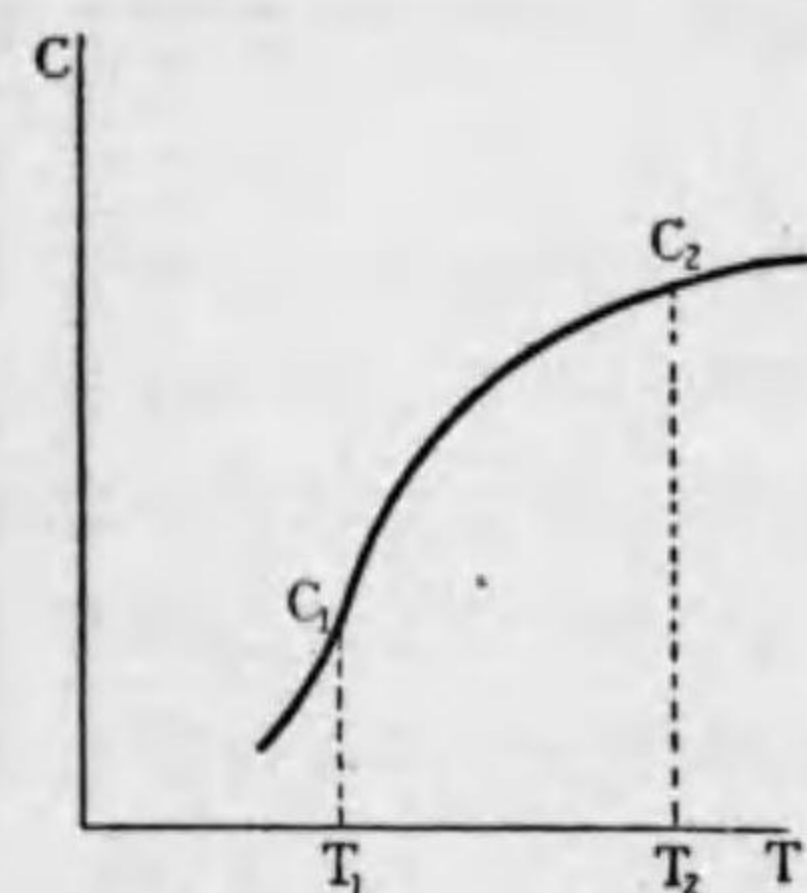
$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} \dots\dots\dots (7')$$

[C] と c との関係は次の如きものである。(7') 式を T_1 と T_2 との間に積分して

$$U_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C dT \dots\dots\dots (8)$$

(6) から

$$[C] = \frac{U_{12}}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C dT}{T_2 - T_1} \dots\dots\dots (9)$$



第 1 圖

C を眞の分子熱, [C] を平均の分子熱と云ふ。第 1 圖の如く眞の分子熱と温度との関係が知られて居るとすると $T_1 - T_2$ 間の平均分子熱は C_1, C_2, T_2, T_1 なる形の面積を $T_2 - T_1$ なる長さで割つたものである。

§ 3. 熱量の單位 從來最も普通

に用ひられて居る熱量の單位は 15

度カロリーであつて, 1 氣壓の下に $14.5^\circ C$ の水 $1g$. を $15.5^\circ C$ まで熱するに要する熱量である。其他同じく $1g$. の水を用ひて $0^\circ C$ から $100^\circ C$ まで熱するに要する熱量の 100 分の 1 を平均カロリーと云ひ, $0^\circ C$ から $1^\circ C$ まで熱するに要する熱量を零度カロリーと云ふ。此三者の大きさの比は次の通りである。

15度カロリー	1
平均カロリー	1.00017
零度カロリー	1.008

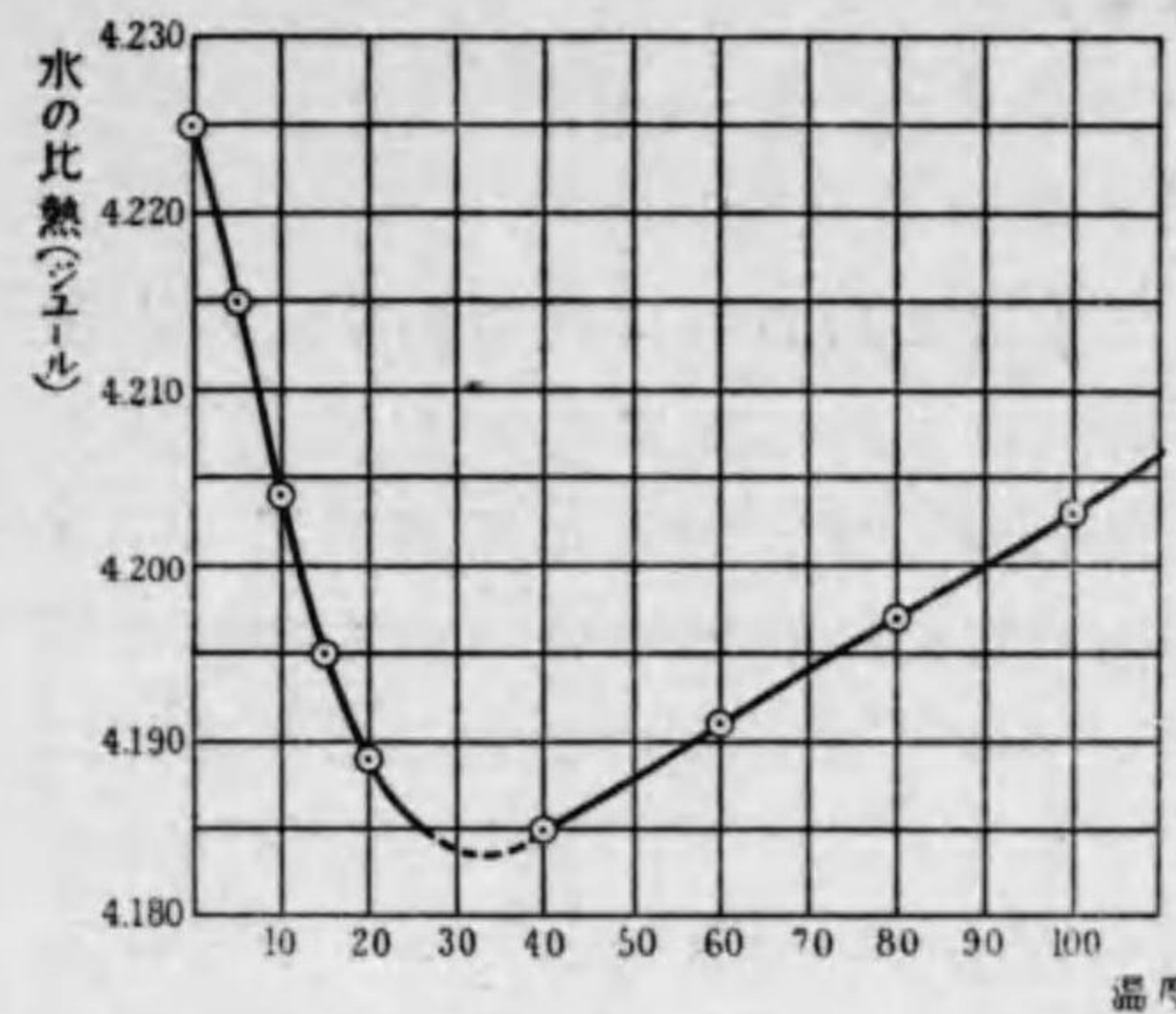
又多くの熱化學的測定は室温で行はれて居るからと云ふ論據から $15^\circ C - 25^\circ C$ 間の平均の値を採用してカロリー (20°) としてある場合もある。又熱量を測る事は之れを電氣的測定に歸する事が出来るが故に熱量の單位を格別定めずとも之れを絶對單位(エルグ)又はキロワット秒で表はせばよいと考へる傾向がある。近頃出版されつゝあるアメリカの International Critical Table の如きは熱化學的の測定數値が殆んど凡てキロジュールで掲げてある。その一例として液態の水の比熱の温度に由る變化の表を次に示す。(熱力學的物理化學参照)。

第 1 表

水の比熱 $\frac{\text{ジュール}}{g \cdot \text{度}}$

温度 ($^\circ C$)	壓	C_p	誤差 ($\pm\%$)
-5	1 氣 壓	4.249	0.2
0	"	4.225	0.2
+5	"	4.215	0.2
10	"	4.204	0.1
15	"	4.195	0.1
20	"	4.189	0.05
40	"	4.185	0.1
60	"	4.191	0.1
80	"	4.197	0.2
100	"	4.203	0.2
150	蒸 氣 壓	4.227	0.2
200	"	4.260	0.5
250	"	4.306	1.0
300	"	4.355	2.5

1) International Critical Table より



第 2 圖

此表に於ては15度カロリーに於ける1カロリーの4.185ジュールとしてある。但し此数の最後の桁の5は充分正確ではないものと思はれる。

1 カロリー(15度) = 4.185 ジュール

熱化學其他一般の熱の測定に於ては前

にも述べた如く澤山の困難があるので測定値のさまで精確なものを期待し得ない。従つて1カロリーと云ふ單位は熱量を表はすのに餘りに小さ過ぎる嫌ひがある。そこで普通には1カロリー(又は1ジュール)の1000倍を單位とし1疋カロリー(大カロリー)(又はキロジュール)を用ふる方が便利である。尙カロリーの100倍を單位として之れをオストワルドカロリーと命名して居る本もある。我々は之れから主として1疋カロリーを單位とし1 Cal と書く。

§4. 實熱量 熱化學的測定の主な目的は化學反應が起る時その反應の原系と生成系との間にどれだけのエネルギーの差があるかを知るに在る。A₁, A₂, A₃, ……等の物質が夫々ν₁, ν₂, ν₃, ……モル宛反應を起して A₁', A₂', A₃', ……等の物質の夫々ν₁', ν₂', ν₃', ……モル宛を作る化學反應



に於て A₁, A₂, A₃, ……, A₁', A₂', A₃', ……等の1瓦モルに対するエネルギー(前に云つた熱の含有量 U)を夫々 U₁, U₂, U₃, …… U₁', U₂',

1) Heat Toning

U₃', ……とし,

$$\nu_1 U_1 + \nu_2 U_2 + \nu_3 U_3 + \dots = \Sigma U$$

$$\nu_1' U_1' + \nu_2' U_2' + \nu_3' U_3' + \dots = \Sigma U'$$

とする時

$$\Sigma U' - \Sigma U = \Delta U \dots \dots \dots (11)$$

が此化學反應式に於ける左邊の物質と右邊の物質とのエネルギー差である。

所がこの ΔU は反應式だけでは決定されない。反應を起らせる状況に由て異ふ。

例へば物質の燃焼熱を測るには第3章 §14に説明してあるボンブ熱量計を用ふるのが普通であつて、此場合には燃焼なる化學變化が大いさの定まつた器の中に閉ち込められて起り、反應の原系と生成系との體積は一定に止まつて居る。少しも仕事をして居ないと見られる。故に此場合は反應に由て起る熱の變化(燃焼熱)は反應の原系と生成系とのエネルギーの差 ΔU を示す。之れを恒容に於ける反應熱と云ふ。

之れに反して一般の化學變化例へば溶解蒸發等に對する熱の變化は實驗をするに當つて一定の壓の下で行ふ方が便利である。此場合には體積の變化があり得るが故に熱の變化は體積變化の仕事に相當するだけ上の ΔU とは異ふ。此場合の熱の變化を ΔW とすれば之れと ΔU との間には次の關係がある。

$$\Delta W = \Delta U + p \Delta v \dots \dots \dots (12)$$

Δv は反應の原系と生成系との體積の差を示す。反應系が全部理想氣體から成り立つとし、反應に由て1瓦モルの理想氣體が出来るとすればその膨脹に對する仕事は

$$\int_{v=0}^{v=v} p dv = p v = RT$$

であつて

$$\Delta W = \Delta U + RT$$

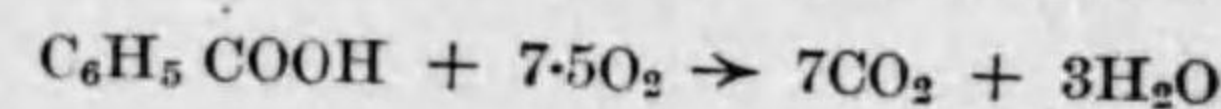
となる。

若し Δn モルの理想氣體が生ずるものとすれば

$$\Delta W = \Delta U + \Delta nRT \quad \dots \dots \dots (13)$$

である。 ΔW を恒壓に於ける反應熱と云ふ。

例。安息香酸は次の反應式に従つて燃焼する。



固態の安息香酸 1 瓦分子を氣態の酸素と化合せしめて氣態の炭酸瓦斯と液態の水とする時、恒壓 1 氣壓に於て反應が起る時 20°C にて 711.2 瓦カロリーの熱を出す (I. C. T.¹⁾。

$$\Delta W = -711.2 \text{ Cal}$$

安息香酸(固態)と水(液態)との體積は閉却し得るものとすれば此變化に對する體積變化は

$$\Delta n = 7 - 7.5 = -0.5$$

に相當する。故に(13)式に由て

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta W + \Delta nRT \\ &= -711.2 + 0.5 \times 1.985 \times 293 \times 0.001 \\ &= -710.9 \text{ Cal} \end{aligned}$$

熱力學に於ては系のエネルギーが増加する時 ΔU (又は ΔW) を正にとり、系のエネルギーが減する時(上の安息香酸の燃焼の場合の如き)負にとるのが常であるが熱化學に於ては發熱反應の時その熱量を正とし吸熱反應の時負にとる事が習慣になつて居る。従つて上の反應の反應熱は

$$\Delta U = 710.9 \text{ Cal}$$

$$\Delta W = 711.2 \text{ Cal.}$$

ΔU 又は ΔW を反應の實熱量と云ふ。熱化學測定値の表に於ては多くは ΔW の値が掲載されて居る。今後 ΔU 又は ΔW の

1) International Critical Table

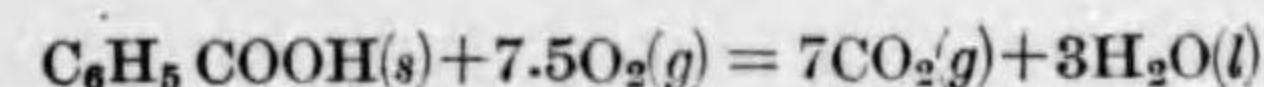
代りに單に U 又は W と書く事とする。而して夫等が正なる時反應に由り熱の出る事を表はす。

§5. 熱化學反應式¹⁾ 化學反應が恒溫で起る時に上に述べた熱化學的測定値(實熱量 W 又は U)は化學反應式の左右の物質の有するエネルギーの差を表はすものであるから之れを化學反應式に書き加へて反應物質の質量の關係を表はすのみでなくエネルギーの關係をも示す事が出来る。

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots + W(U)$$

之れを熱化學反應式と云ふ。

$W(U)$ は反應物質の凝集状態(氣、液、固相の孰れに屬するか)に由て異ふ。故に熱化學反應式に於ては物質の凝集状態如何をも附記する必要がある。例へば前記安息香酸の燃焼の場合に次の様に書く。



(s), (l), (g) は夫々固態、液態、氣態を表はすと云ふ一つの約束である。尙次の様に約束して居る書物もある。

固態	液態	氣液
$\underline{\text{H}_2\text{O}}$	H_2O	$\overline{\text{H}_2\text{O}}$
$[\text{H}_2\text{O}]$	H_2O	(H_2O)

我々は一々物質の記號の後へ (s), (l), (g) なる状態の記號を書き加へる事にする。

又溶液が問題となつて居る場合にはその濃度如何が實熱量に影響する事は勿論であるから、之れをも注意しなければならない。大抵の溶液は溶質 1 モルに就て溶媒水 200 モルを加へた場合にはそれ以上溶媒を加へても熱の變化が認められないのが普通である故、此位にうすめた溶液を表はすのに aq なる文字を附記する (Julius Thomsen に依る)。例へば H_2SO_4aq と書い

1) Thermochemical Equation

て極めてやすい硫酸の水溶液を示す事とする。其他の溶液の濃度も一々物質名の後へ記入する。

§ 6. ヘスの法則, 總熱量一定の法則¹⁾ Hermann Germain

Hess は 1840 年に

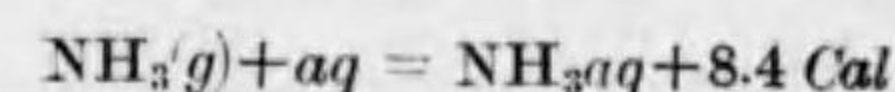
反應熱は物質とその原系及生成系の状態に由て完全に決定され、反應の起り方、途中の経過には無關係である。

と云ふ法則を唱へ出した。これはエネルギーの第一法則が一般に認められなかつた以前の事であつて、其内容を今日考へて見ればエネルギー第一法則を熱に關して云ひ表はしたに過ぎない。今日第一法則を認めて居る世界に於てはヘスの法則は當然な事であつて一つの系のエネルギー含有量(熱の含有量)は其状態によつて決定され、之れが化學變化をして他の系に移つた場合にはその化學變化に伴ふエネルギー變化は反應出發點の状態と反應の結果出た系の状態とに由つて定まるわけである。従つて數個の熱化學反應式を邊々加へたり、減じたりしても差支ない事になる。此點にヘスの法則が應用される。

ヘスの法則の實驗的證明。

氣態の NH_3 及び HCl を多量の水に溶解して NH_4Cl の稀薄水溶液とする場合の實熱量を測るに次の二つの途がある。

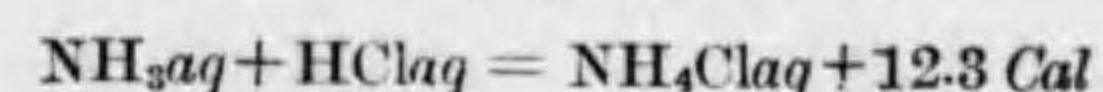
(i) NH_3 を多量の水に溶かす



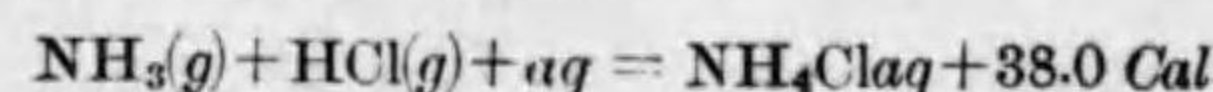
別に HCl を多量の水に溶かす



斯して出來た水溶液を混和する

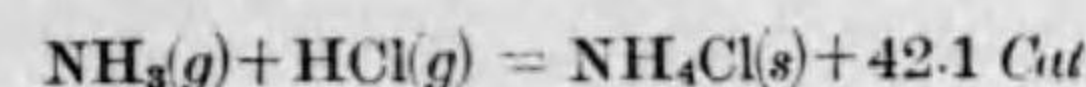


此 3 個の式を邊々相加へて

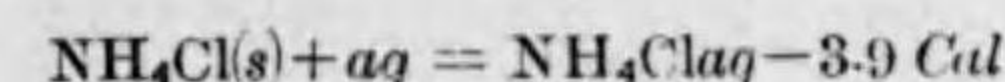


1) Law of Constant Heat Summation

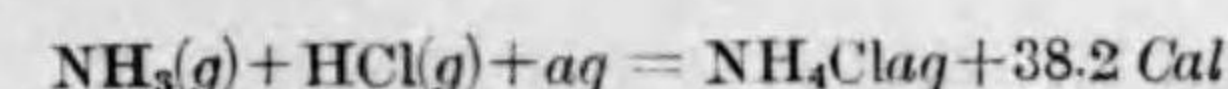
(ii) $\text{NH}_3(g)$ と $\text{HCl}(g)$ とを化合させて $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ を作る



$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ を充分の水に溶解する。



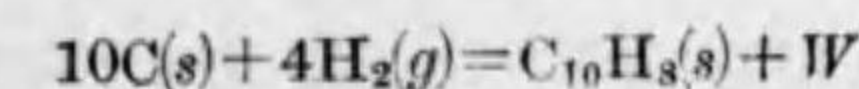
此 2 個の式を加へて



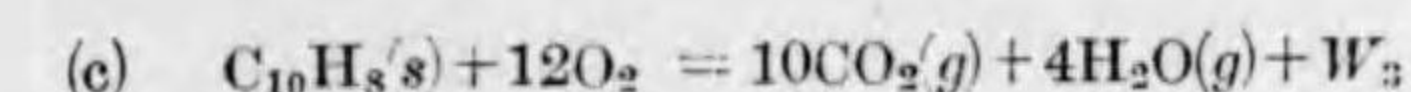
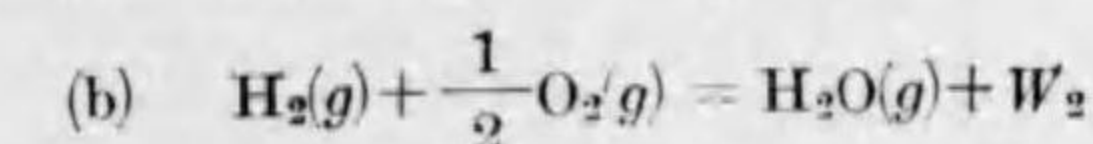
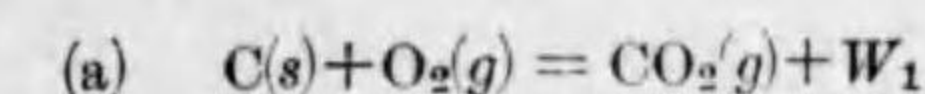
以上二つの途による熱の變化の値が 38.0 及び 38.2 となり、此差異は實驗上の誤差と見られる。

ヘスの法則は直接に測定しにくい反應熱又は直接測定する事が全く不可能な反應の反應熱を計算して出す事に應用される。

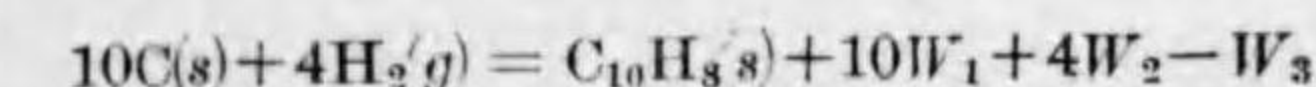
例 1. ナフタリンの生成熱。



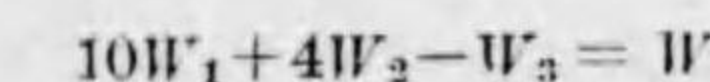
を直接測定する事は不可能である。併し炭素、水素及びナフタリンの燃焼熱が



の様知られて居つたとすれば (a) の 10 倍と (b) の 4 倍との和から (c) を引く事に由て

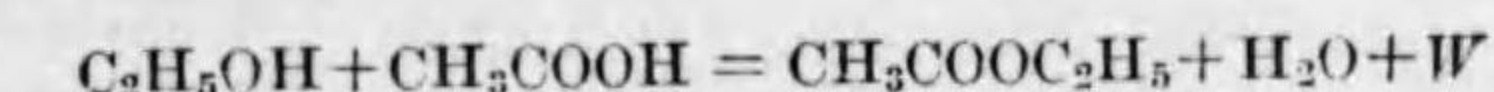


或は

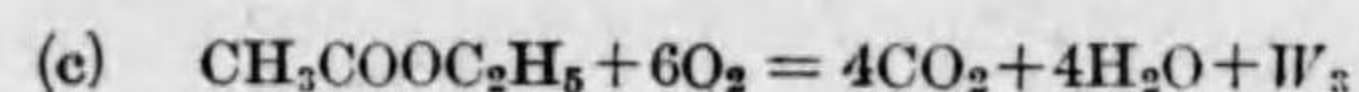
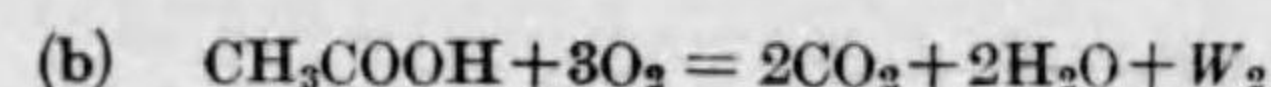
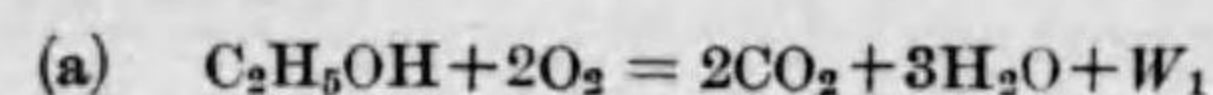


となる。

例 2. アルコールと醋酸とが反應して醋酸エチルエステルを作る場合の反應熱。



この反応熱も直接に測定する事はむづかしい。併しアルコール、醋酸及醋酸エチルエステルの燃焼熱が



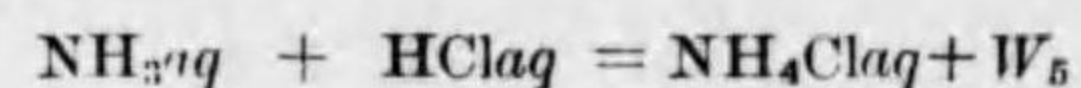
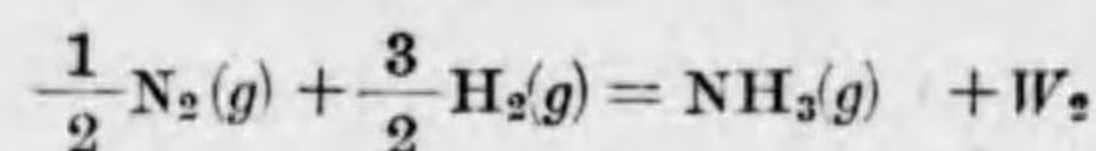
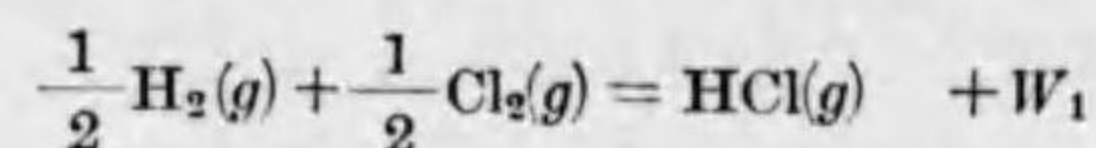
の様に測定され得る故、(a)+(b)-(c)なる計算をすれば

$$W_1 + W_2 - W_3 = W$$

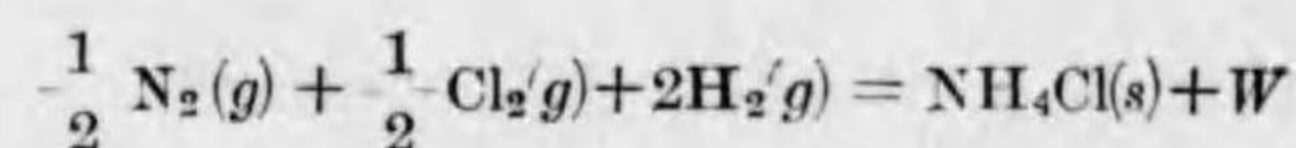
となる。

例 1 及び例 2 の如き計算は有機化学方面にて屢々利用せられて居るが勿論無機化合物に対しても同様の算出法を應用する事が出来る。

例 3. 固態鹽化アムモニウムの生成熱。



以上 6 種の反応熱から



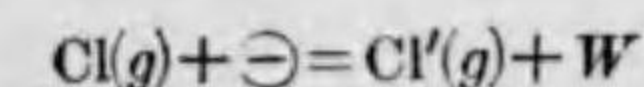
に於ける W は

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 - W_6$$

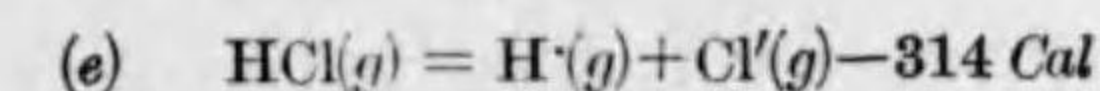
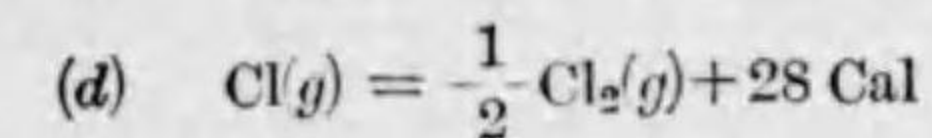
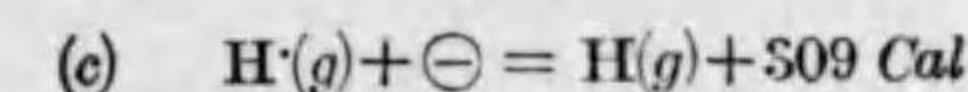
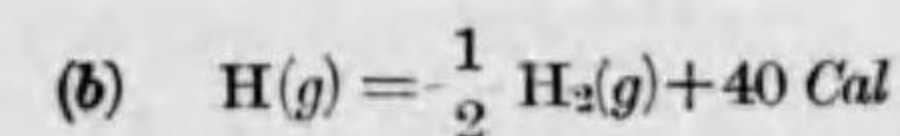
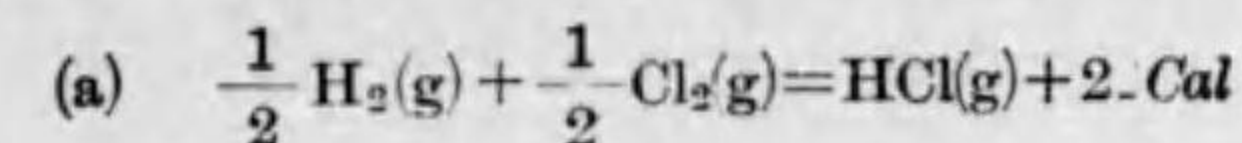
として得られる。

例 4. ハロゲン元素の原子と電子とからのハロゲンイオンの生成熱。

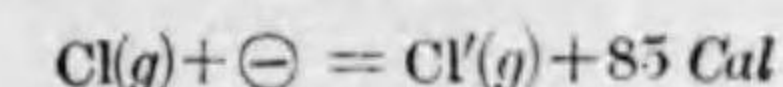
これも



の様に直接に測定する方法はない。F. Haber は次の材料を使つてヘスの法則を應用して W を計算した。

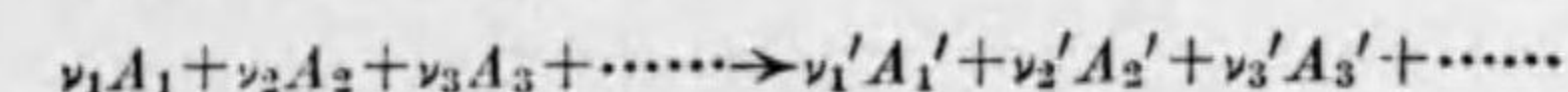


(a)+(b)+(c)+(d)+(e) を作れば



となる。

§ 7. 實熱量と温度 一つの反応の實熱量はその反応が如何なる温度に於て起るかに由て異つた値をもつ。



なる反応に與る $A_1, A_2, A_3, \dots; A_1', A_2', A_3', \dots$ 等の恒壓分子熱を夫々 $C_1, C_2, C_3, \dots; C_1', C_2', C_3', \dots$ とし、

$$\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \nu_3 C_3 + \dots = \Sigma \nu C$$

及び

$$\nu_1' C_1' + \nu_2' C_2' + \nu_3' C_3' + \dots = \Sigma \nu' C'$$

とすれば分子熱(7)式参照及び實熱量の意味((11)式参照)から考へて

$$\frac{dW}{dT} = \Sigma \nu C - \Sigma \nu' C' \dots \dots \dots (14)$$

である。即ち恒壓に於ける實熱量の温度係数は反応式の左右に於ける物質の恒壓分子熱の差である。此式は又次の如く證明される。

此系が反応前には T なる温度にあり、反応後に $T+dT$ なる温度にあつたとする。變化は次の様に二様の途をとつて起らせ

る事が出来る。

(i) 先づ反應式の左邊の物質を溫度 T に保つたまゝ恒溫で左邊の物質に變化せしめ、然る後右邊の物質の溫度を T から $T+dT$ まで變へたとする。此時全體として此系内へ加ふ可き熱量は $-W+\Sigma'CT$ である。

(ii) 次に反應式の左邊の物質の溫度を T から $T+dT$ まで變じ、然る後 $T+dT$ に保つたまゝ反應を起さしめて右邊の物質に變化させる。之れに要するエネルギーは

$$\Sigma C dT - \left[W + \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p dT \right]$$

以上二つの途に於て始めと終りとの状態が共に同一であるからエネルギーの第一法則に由て原系と生成系とのエネルギー差はその變化の途に無關係であつて

$$-W + \Sigma' C dT = \Sigma C dT - \left[W + \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p dT \right]$$

或は

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p = \Sigma C - \Sigma' C$$

となる。此關係をキルヒホフ¹⁾の法則と云ふ。若し有限の溫度の間隔 T_1 と T_2 との間に於て ΣC 及 $\Sigma' C$ が一定である(或は $T_1 - T_2$ 間の ΣC 及び $\Sigma' C$ の平均の値例へば C 及び C' をとつてもよい)とすれば T_1, T_2 に於ける恒壓實熱量を夫々 W_1, W_2 とする時

$$\frac{W_2 - W_1}{T_2 - T_1} = C - C' = \text{一定}$$

となる。併し T_1 と T_2 との間隔が廣くなれば一般には斯く簡單にはならない。例へば T_1 を絶對零度とし T_2 を相當な高溫度 T とするならば上の $\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p$ を與へる式を $T=0$ と $T=T$ と

1) Robert Kirchhoff

の間に積分して

$$W = W_0 + \int_0^T (\Sigma C - \Sigma' C) dT \dots \dots \dots (15)$$

を得る。 W_0 は絶對零度に於ける實熱量である。若し適當な溫度 T (例へば室溫) に於て W の値を知り、且分子熱の溫度による經過が絶對零度附近まで知られたとすれば $(\Sigma C - \Sigma' C)$ が溫度の函數として得られたとすれば W_0 が算出され、從つて任意の溫度に於ける W が計算され得る。

例. $3 \text{H}_2(g) + \text{N}_2(g) = 2 \text{NH}_3(g) + 21.9 \text{ Cal}(0^\circ\text{C})$

$T = 273^\circ$ 乃至 1000° 位の範圍に於ける $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3$ の恒壓分子熱は大體次の如く測定されて居る。

$$\text{H}_2: C = 6.96$$

$$\text{N}_2: C = 6.96$$

$$\text{NH}_3: C = 8.04 + 0.0007 T + 5.1 \times 10^{-6} T^2$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dW}{dT} &= 3 C_{\text{H}_2} + C_{\text{N}_2} - 2 C_{\text{NH}_3} \\ &= 11.76 - 0.0014 T - 10.2 \times 10^{-6} T^2 \end{aligned}$$

之れを積分して

$$21.9 = W_0 + \int_0^{273} (11.76 - 0.0014 T - 10.2 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$W_0 = 21.9 - 3.210 + 0.052 + 0.068 = 18.81 \text{ Cal.}$$

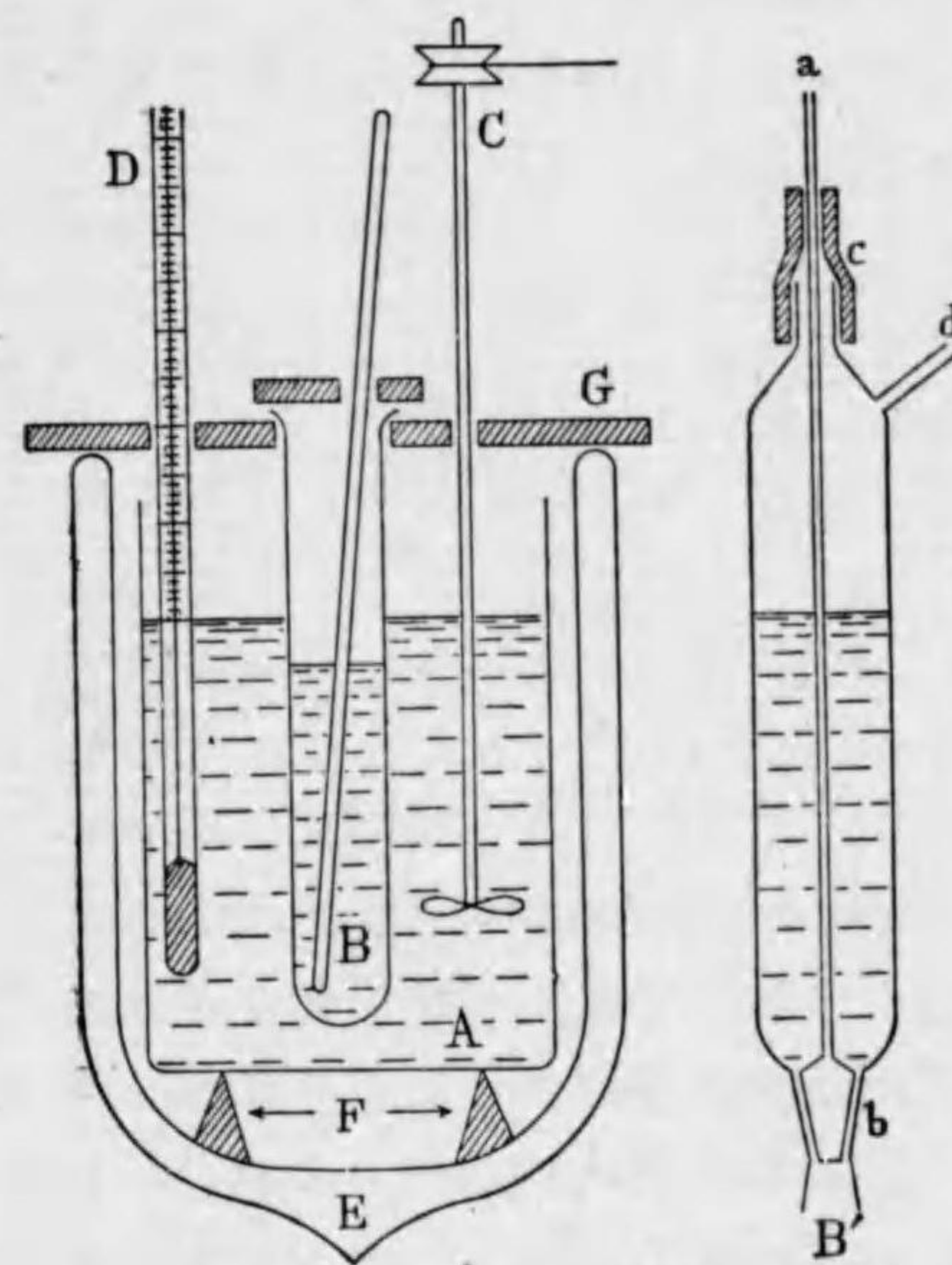
但し此處に用ひた分子熱の値は 0°C 以上の値を用ひて居る故 0°C 以下に於ては分子熱と溫度との關係は上式とは異ふ可きであつて從つて W_0 は此反應の絶對零度に於ける眞の實熱量ではない。併し 0°C 以上の溫度に於ける W の計算の爲めには此 W_0 の値を用ひてもよいとして

$$W = 18.81 + 11.76 T - 0.0007 T^2 - 3.4 \times 10^{-6} T^3$$

此式に由て $T = 273^\circ$ 乃至 1000° の間の任意の溫度に於ける實熱量を算出し得る。例へば $T = 932^\circ$ に於ける W は 26.41 Cal である。(Eucken に據る)。

第二章 熱化學測定法

§8. 簡単な熱化學的測定 熱量測定に於ては多くの場合熱の變化即ち發生した熱又は吸収した熱を水に傳へて其温度の變化を読む。熱量測定に用ふる主要なる道具は水を容れる器(熱量計¹⁾)と寒暖計とである。



第 3 圖

第3圖は液體同志の溶解熱酸と鹽基との中和熱等を測定し得可き比較的簡単な熱量計及び其附屬品を示す。

Aは熱量計であつてニツケル、銀、白金又はガラス等にて作り大いさは1L. 或はそれ以上位の内容のあるものを用ふる。此内に一方の反應液を入れる。他方の反應液はBの如き薄きガラス製の試験管様の管内に入れ、兩者を反應させるにはBの底を破つて攪拌する。温度を測るには多くはベツクマンの寒暖計(D)を用ふる。Cは熱量計内の物質及び

第3圖は液體同志の溶解熱酸と鹽基との中和熱等を測定し得可き比較的簡単な熱量計及び其附屬品を示す。

1) Calorimeter

温度を均一に保つための攪拌器であつて實驗中成る可く一樣な速さで回轉せしめる。外部との熱の交渉を成る可く少なくする爲めに全装置を真空瓶E内に入れコルク又はエポナイト等の熱の不良導體にて支へ、上部は三個の穴を穿つた木蓋(G)をする。

固態の鹽類等の溶解熱測定の場合には固體をB内に入れるか或はBの代りに別に適當なガラス玉を作り、その中へ固體を封入して豫めA内に入れ置き、反應に際して之れを破り、よく攪拌する。Bに液體を入れる場合にはB'の様なガラス器を用ひてもよい。B'に於てaなる硝子管がbの部で外管とすり合せになつて居る。之れに液を入れるには外管の下部を液中に差入れゴム管cで固定されて居るaを少しずり上げてdから液を吸ひ上げる。適當に液量を取り出して後aを下げてbの部を閉ぢ、外側に附着した液を注意して除去し、熱量計内の試験管Bの位置に用ふる。

§9. 熱量計の熱容量、水當量 反應に由て起つた熱の變化は寒暖計に感じてその指度を變化させるのみでなく、凡そ熱の交通の起り得る部分に對しては凡て温度の變化を起す筈である。例へば熱量計内の液體、熱量計自身、攪拌器等は同時に熱せられ或は冷却される。そこで熱の變化した量を知るには是等の物質の熱容量に關する知識が必要になつて來る。次頁に熱量測定装置に關係の多い物質の比熱の値を掲げる。

熱の變化は參與する各種の物質の質量が m_1, m_2, \dots 等であり、それ等の物質の比熱が夫々 C_1, C_2, \dots 等であるとすると是等の物質の熱容量の總和即ち

$$m_1 C_1 + m_2 C_2 + \dots = \Sigma m C \quad \dots \dots \dots (16)$$

を此熱量計の水當量¹⁾と名づける。

1) Water Equivalent (Wasserwert, Wärmewert)

第 2 表
熱量計に關係ある諸物質の比熱 ($\frac{cal}{g \cdot \text{度}}$)

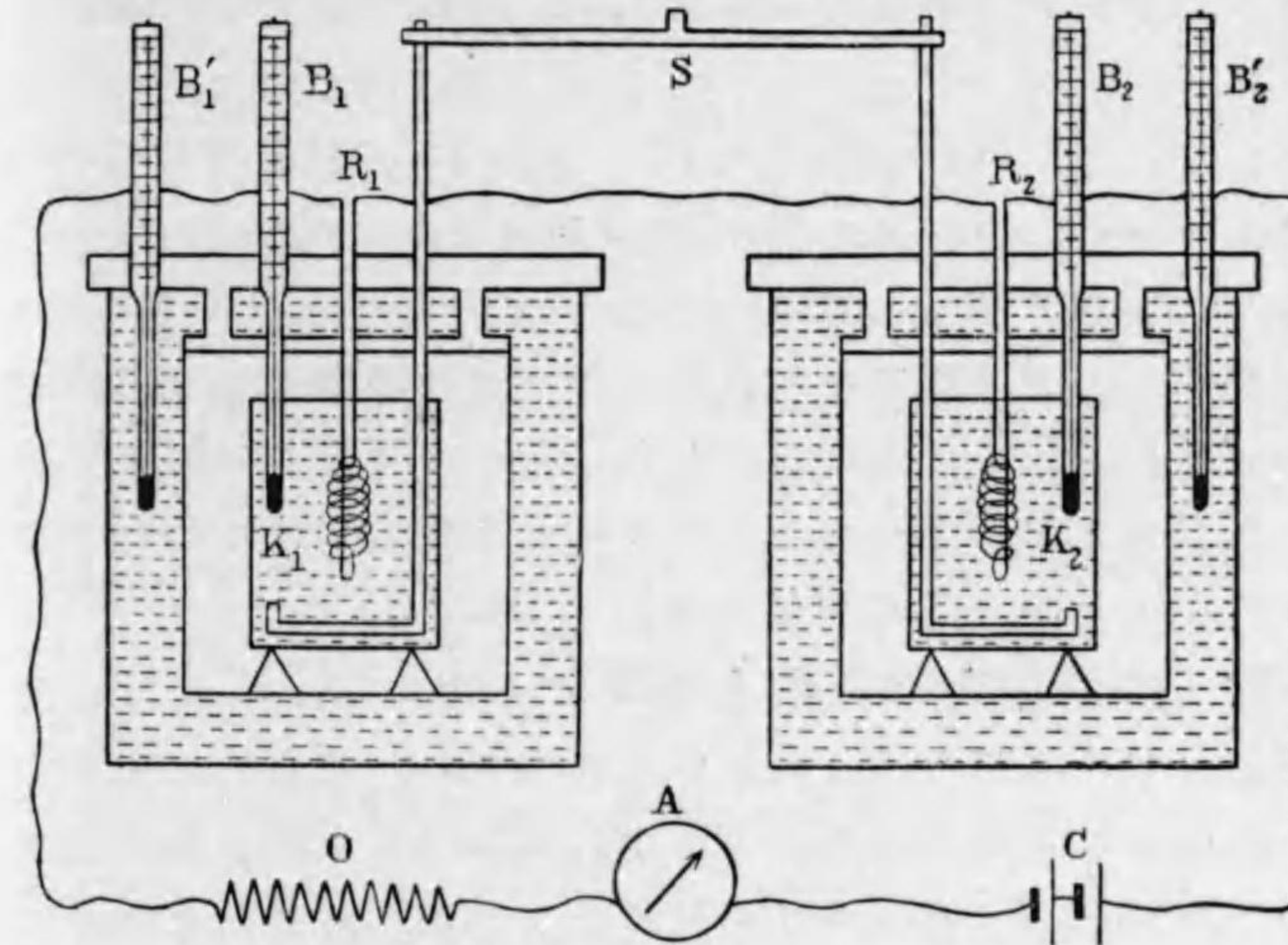
物 質	温 度 (°C)	比 熱
水	20	0.03325
銀	0	0.0556
金	18	0.0312
白金	18	0.0320
銅	17	0.0911
アルミニウム	18	0.2144
鐵	18	0.1054
鋼 (AV ₂)	18-100	0.1163
眞鍮	18	0.0930
コンスタンタン	18	0.0977
マンガン	18	0.09732
ガラス (普通)	18	0.189
ガラス (Verre dur)	18-100	0.1869
ガラス (Jena 16 ^{III})	19-100	0.1988
ガラス (Pyrex)	20-135	0.2011
エチルアルコール	20	0.593
エチルエーテル	10-36	0.540

測定が極めて精密な結果を期待する場合には水當量も充分注意して決定する必要のあるものであつて之れには相當な困難を伴ふ。若しさまで大なる精密度を要求しない場合には大體の數値を知れば足りる。例へば熱量計中にある水の比熱は常に大約 1 と見て差支なく、水溶液の場合でも溶液が稀薄な間は之れを水と同一視して差支ない。

水銀寒暖計の熱容量を知る事は水銀とガラスとの熱容量を別々に知る事が不可能であるからやかましく云へば困難な事であるが幸ひ水銀 1 c.c. の熱容量とガラス 1 c.c. の熱容量とは殆んど同一であつて約 0.47 カロリーである。故に水に浸されて居る部分の寒暖計の體積を測りその値に 0.47 をかければ大體

の熱容量を知り得る。普通のベックマン寒暖計ならばその水銀溜の部分の體積を測り、その値に約 2 割増したものに 0.47 をかければよいとされて居る。

水銀寒暖計以外の寒暖計例へば熱電堆を用ふる場合にはその金屬の比熱が知られて居れば上記の面倒は不必要となる。



第 4 圖

- B₁, B₂; B₁', B₂' ベックマン寒暖計
- R₁, R₂ 電熱器
- K₁ = Σm₁c₁; K₂ = Σm₂c₂ 熱容量
- S 攪拌器
- A 精密電流計
- C 電池
- O 抵抗器

熱量計を形成して居る各個の物體の熱容量を別々に測らずとも是等は一切引つくるめた熱容量を知る事も出来る。第 4 圖の如き成る可く同一の物質、形及び大いさの熱量計二個を作

り、その銘々の中へ矢張り殆んど相等しい抵抗を持つたコンスタンタン製の電熱器 R_1, R_2 を入れ、之れを直列に連結して之れに i なる強さの電流を t 秒間通したとすると夫々の熱量計に與へられた熱量 Q_1, Q_2 は I を電氣の熱量とする時

$$Q_1 = I^2 R_1 t; Q_2 = I^2 R_2 t \dots\dots\dots (17)$$

であつて、之れに由る温度上昇を T_1, T_2 、熱容量を $\Sigma m_1 C_1, \Sigma m_2 C_2$ とすれば

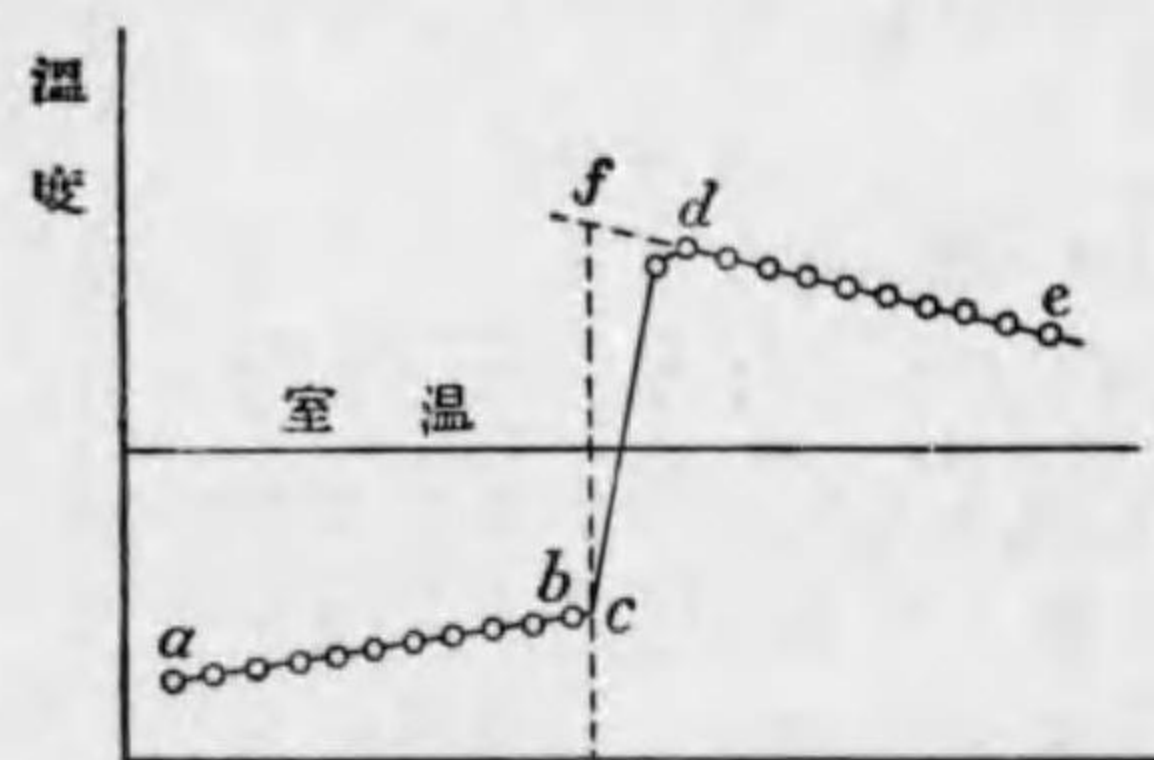
$$Q_1 = (\Sigma m_1 C_1) T_1; \quad Q_2 = (\Sigma m_2 C_2) T_2$$

或は $R_1 : R_2 = (\Sigma m_1 C_1) T_1 : (\Sigma m_2 C_2) T_2 = \text{一定}$

から $\Sigma m_1 C_1$ 及び $\Sigma m_2 C_2$ が知られる。

併し孰れにしても精密な水當量を知る事は困難な事であつて測熱實驗に於ける一大難關である。若し水當量の知識を必要としない熱量計があつたとすればそれは最も有能なる利器であるに相違ない。(§13 恒温熱量計の條参照)。

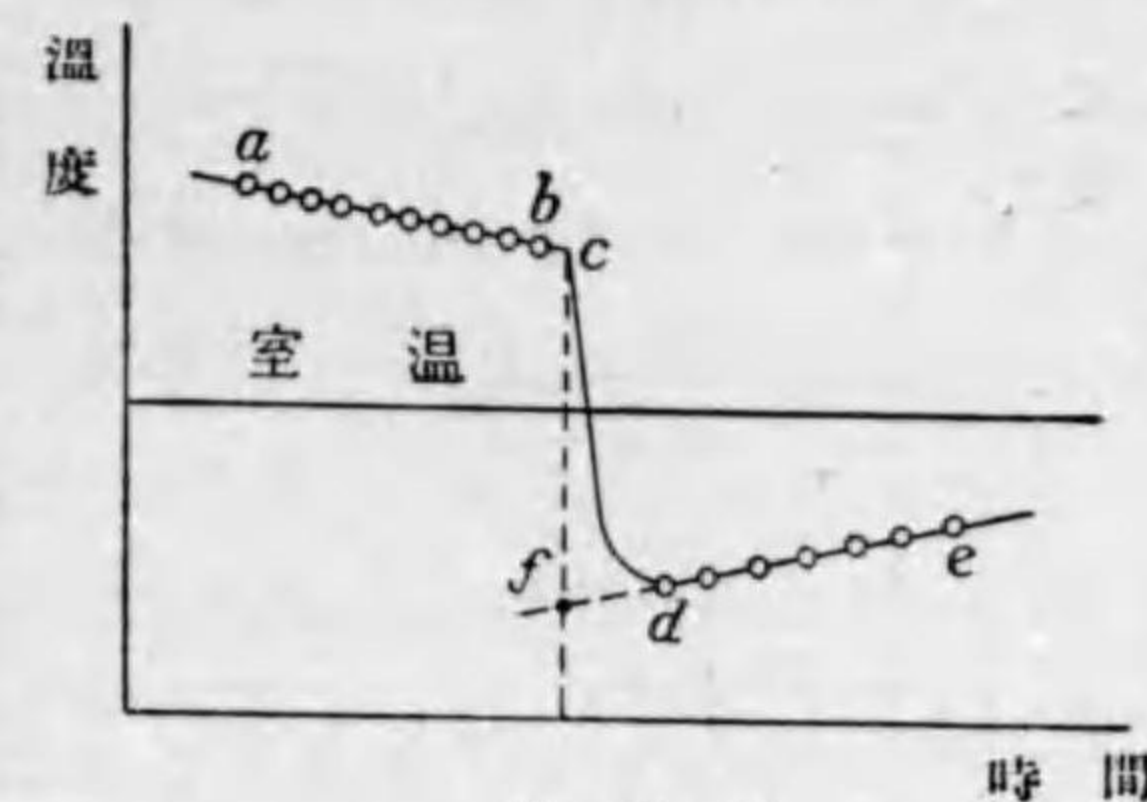
§10. 熱量計と其周圍との間の交換. 其1. 之れは測熱實驗に於ける最も始末の悪い問題である。熱量計とその周圍との間に温度の差がありさへすれば必ずその間に熱の交換が起り、熱量計から外部へ熱が流れ出すか或は外部から熱量計



第 5 圖

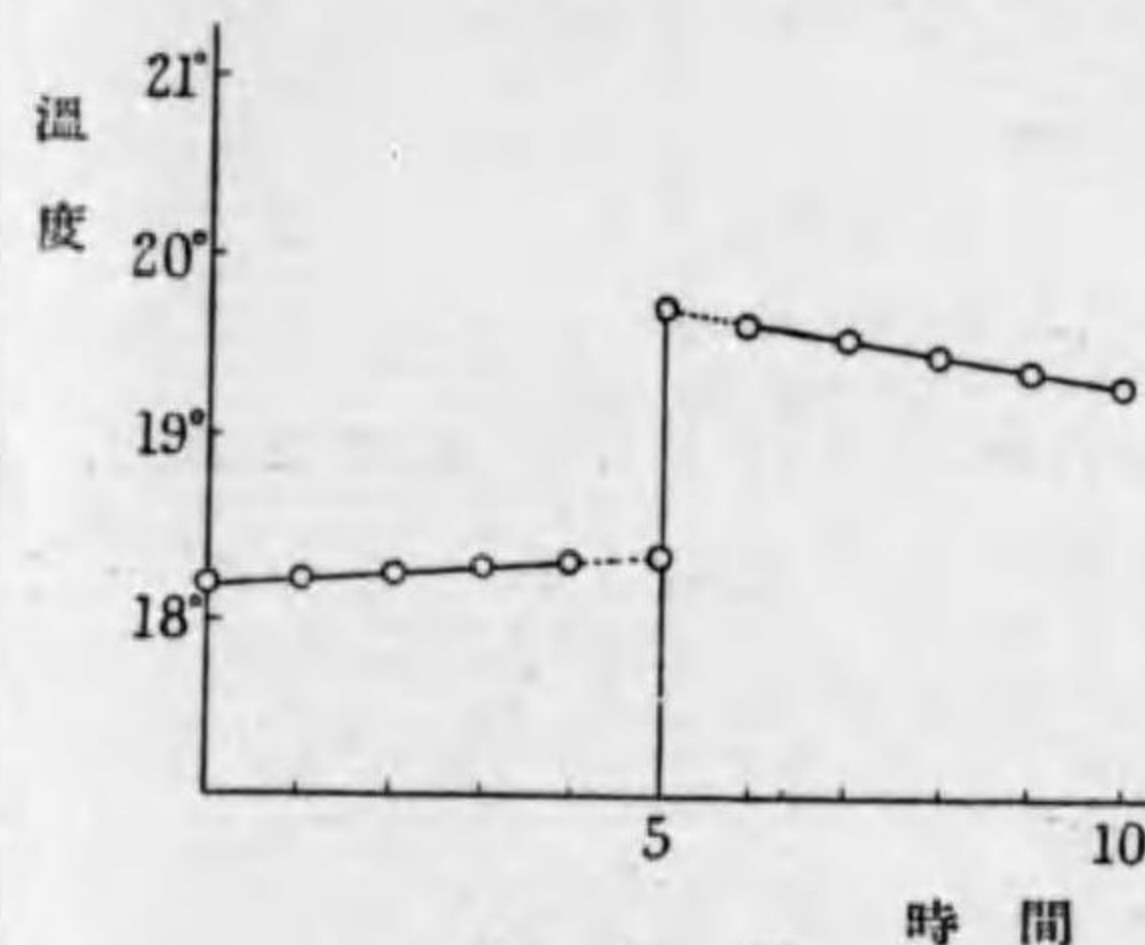
内へ熱が流れ込む。簡単な實驗に於ては次の様にする。發熱反應を起す場合には豫め熱量計の温度を少し室温よりも低くして置く。例へば1分毎に寒暖計の読みを第5圖の如く記入して行き温度が時間に対して直線的に變化するのを待つ。斯くして尙5分程經過した後 (a~b) 反應を起させる。(c)。反應が速かに起る場合強酸と強鹽基との中

和の如き)には1~2分後には一旦室温よりも高くなつた熱量計の温度は漸次下降し始め再び直線的に變化する様になる。斯くなつた後更に5分位時間と温度との經過を記入する。(d~e)。斯くして熱量計の温度上昇は反應



第 6 圖

の始まつた時刻 c に於ける垂直線が ed の延長と f に於て交るとすると cf の長さに相當すると看做して大差ない。反應が吸熱反應の場合には熱量計の温度を室温より少しく高くして實驗を始め同様の装作をすれば第6圖の様な圖が得られる。反應が極端に速く起るとすれば第7圖の様な圖が得られるであらう。

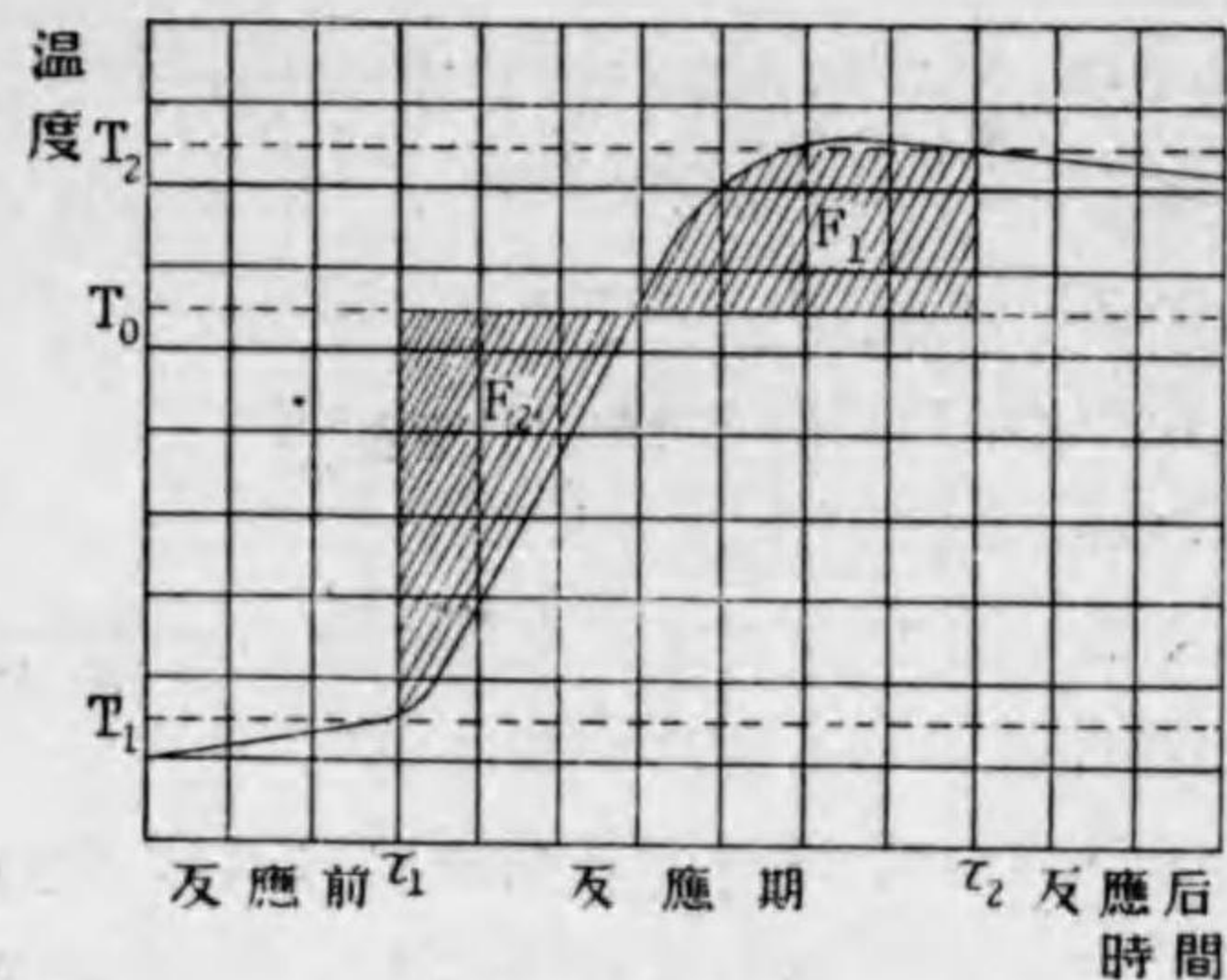


第 7 圖

以上の如き熱の變化に伴つて起る可き温度の差と外部の温度との關係に就て更に詳しく考へて見る。

今發熱反應を取扱ふとし、上記の様に温度と時間との關係を更に精細に觀察して第8圖が得られたとする。周圍の温度は實驗中常に一定に止るとし、その温度を T_0 とする。熱量計の温度は T であつて之れは時々刻々變化する。 $T - T_0$ が常にさまで大ならずとするならば周圍との熱の交換の速さは = ウトンの法則に従つて $T - T_0$ に比例すると看做し得る。即ち

$$\frac{dT}{dt} = -K(T - T_0) \dots\dots\dots (18)$$



第 8 圖

Kは比例恒数であつて $T-T_0=1$ なる時のこの熱量計に於ける熱の移動の速さを表はし、熱量計の冷却恒数と呼ばれる。

反應開始前に於ては周圍から熱が流れ込んで来る速さは圖に示す様に一定になつて居る。即ち

$$\frac{dT}{d\tau} = v_1 = \text{一定}$$

而して (18) 式に由て

$$v_1 = -K(T_1 - T_0) \dots\dots\dots (19)$$

となる。T₁は反應が將に開始され様とする時の溫度である。同様に反應終止後に於ては周圍へ熱が放射される速さが一定の値 v₂ になつて居るとすると次の式が成り立つ。

$$v_2 = -K(T_2 - T_0) \dots\dots\dots (20)$$

T₂は反應が終つて上の曲線が直線になる溫度である。

或は
$$v_1 - v_2 = -K(T_1 - T_2) = K(T_2 - T_1) \dots\dots\dots (21)$$

となる。T₁, T₂ に對應する時刻を夫々 τ₁, τ₂ とすると τ₁, τ₂ 間に熱量計と周圍との溫度差の爲めに起る溫度の變化は (18) 式を τ₁ と τ₂ との間に積分したものであつて之れを T' とすると

$$T' = -K \int_{\tau_1}^{\tau_2} (T - T_0) d\tau \dots\dots\dots (22)$$

であつて反應に由て起つた眞の溫度變化は (T₂ - T₁) - T' である。斯くの如き實驗の一例として次の實驗結果を掲げる。(Ostwald:

Physiko-chemische Messungen). 最初の 9 分間に於ける溫度變化の速さは平均として次の値をとつて居る。之れが v₁ である。

$$\frac{18.173 - 18.042}{9} = +0.0146 \text{ 度/分}$$

次に 11 分目の初めに化學反應を起させたのであるが其時の溫度は大體

$$18.173 + 0.015 = 18.188 \text{ 度}$$

若し此溫度を更に精確に知らうとするならば反應開始前の各測定を用ひて次頁の様々に其平均値をとる。

	時間	溫度(°C)	溫度の變化
反 應 開 始 前	0	18.042	+0.015
	1	0.057	-0.16
	2	0.073	-0.15
	3	0.088	-0.14
	4	0.102	-0.16
	5	0.118	-0.13
	6	0.131	-0.14
	7	0.145	-0.15
	8	0.160	-0.13
反 應 期 間	9	0.173	
	11	19.8	+1.2
	12	21.0	0.7
	13	21.7	0.2
	14	21.9	0.1
	15	22.01	0.03
	16	22.04	±0.00
	17	22.04	-0.02
	18	22.018	-0.22
	19	21.996	-0.26
反 應 終 始 後	20	0.940	-0.27
	21	0.943	-0.26
	22	0.917	-0.26
	23	0.891	-0.26
	24	0.865	-0.26
	25	0.839	-0.27
	26	0.812	-0.26
	27	0.786	-0.26
	28	0.760	-0.25
	29	0.735	-0.25
	30	0.710	

$$\begin{array}{r}
 18.042 + 10 \times 0.0146 \\
 \cdot 057 + 9 \times \text{ } \\
 \cdot 073 + 8 \times \text{ } \\
 \cdot 088 + 7 \times \text{ } \\
 \cdot 102 + 6 \times \text{ } \\
 \cdot 118 + 5 \times \text{ } \\
 \cdot 131 + 4 \times \text{ } \\
 \cdot 145 + 3 \times \text{ } \\
 \cdot 160 + 2 \times \text{ } \\
 \cdot 173 + 1 \times \text{ }
 \end{array}$$

$$181.089 + 55 \times 0.0146 = 181.892$$

$$\frac{181.892}{10} = 18.189$$

上記の $v_1 = 0.0146$ 度/分なる温度変化の速さはその期間の平均温度 $\frac{18.173 + 18.042}{2} = 18.107^\circ$ に對するものと見られる。

反應終止後に至つて19分以後になると再び温度変化の速さが大體に於て一定となる。21分乃至30分の10分間に對して此速さ v_2 は

$$v_2 = \frac{21.710 - 21.970}{10} = -0.0260 \text{ 度/分}$$

であつて、これをその間の平均温度 $\frac{21.970 + 21.710}{2} = 21.840$ 度 に對する速さと見る。従つて $21.840 - 18.107 = 3.733$ 度の温度差に對して温度変化速度の差は $0.0146 - (-0.0260) = 0.0406$ である。之れを (21) 式に入れて

$$K = \frac{0.0406}{3.733} = 0.0109$$

此熱量計は周圍より温度 1° 高い時1分間に 0.0109° の割合で冷却する。此値を (19) 式及び (20) 式に入れて周圍の温度 T_0 が算出される。

$$T_0 = T_1 + \frac{v_1}{K} = 18.107 + \frac{0.0146}{0.0109} = 19.446$$

$$T_0 = T_2 + \frac{v_2}{K} = 31.840 - \frac{0.0260}{0.0109} = 19.455$$

之れを平均して $T_0 = 19.45^\circ$ とする。故に反應期間の各時間に於てその温度が T であるとすればその點では $(19.45 - t) \times 0.0109$ 度/分の速さで熱の交換が起る。例へば11分目に於ては其平均温度は $\frac{18.19 + 19.8}{2} = 19.0^\circ$ と看做される故 $(19.45 - 19.0) \times 0.0109 = 0.45 \times 0.0109 = +0.005^\circ$ の早さで周圍から熱が流れ込んで居る。若し周圍との熱の交換がなければ12分の終りには 0.005° だけ低い温度を示す可きである。12分後に於ては反應熱の爲めに熱量計の温度が高くなつて居り、これ迄と反對に熱量計から外部へ向つて熱が流れ出して居る。各分に於ける是等の値を積算すると次の様になる。

時間(分)	平均温度 (T) (その1分間の)	熱の交換による温度変化 ($19.45 - T$) \times 0.0109
11	19.0	+0.45 \times 0.0109
12	20.4	-1.0 \times "
13	21.4	-2.0 \times "
14	21.8	-2.4 \times "
15	21.95	-2.50 \times "
16	22.02	-2.57 \times "
17	22.04	-2.59 \times "
18	22.03	-2.58 \times "
19	22.01	-2.56 \times "
20	21.98	-2.53 \times "

此右の行を加へる事は大體に於て (22) 式の積分を行ふ事であつて、斯くして T' の値が得られる。

$$T' = -20.3 \times 0.0109 = -0.221^\circ$$

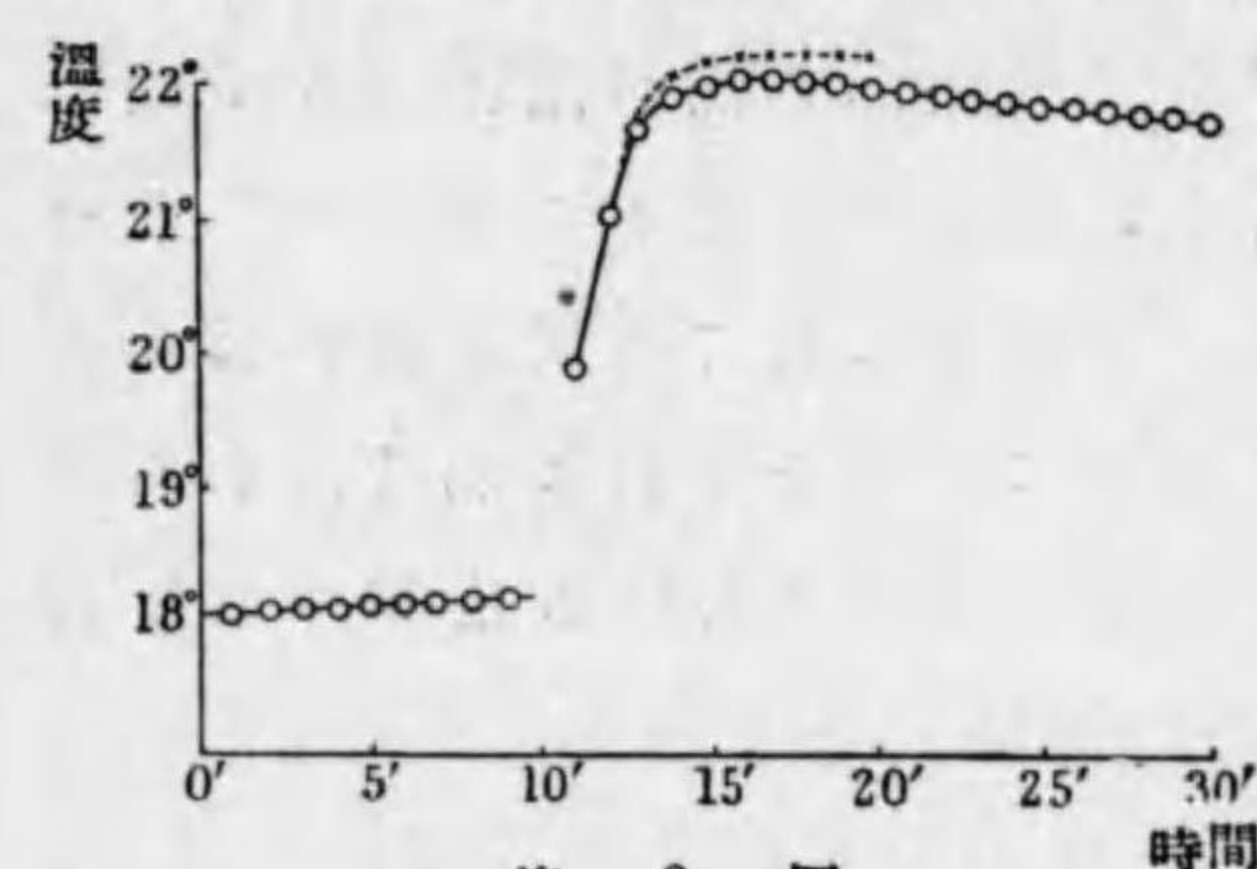
20分の終りに於ける熱量計の温度1.960は若し周囲との熱の交換がなかつたとすれば 0.221° だけ高い筈である。

$$21.970 + 0.221 = 22.191^\circ$$

従つて反應による眞の温度の上昇は

$$22.191 - 18.188 = 4.003^\circ$$

となる。斯く計算して得られた各分に於ける眞の温度と、實驗



的に読みとられた温度の
関係は11分以後には周囲
との熱の交換なしとすれ
ば第9圖に示す様になる。

○印は實量値, ×印は
計算値である。

上記(22式)の積分の計
算をする代りに第8圖に

於ける曲線でかこまれた面積 F_1 と F_2 との差を方眼紙の目方の測定其他に由て知り得れば $\frac{F_1 - F_2}{T_2 - T_1}$ は同様に T' の値を與へる事になる。

以上の如き方法に由て熱量計と周囲との温度の差に由て起る熱の交換を察知し、熱の變化を計算し得る事にはなつて居るが此のやり方では到底極度の正確さは要求し得ない。外部との熱の交換が起ると云ふ事は又再び測熱實驗を困難ならしめる最大の因子である。

§ 11. 熱量計と其周囲との間の熱の交換 其 2.

Rumford は熱量計と其周囲との間の熱の交換に由る測熱量の補正をなるべく小さくする爲めに、熱量計の温度を豫め室温より低く保ち、その温度の差が、反應後に於て熱量計の温度が室温より高くなつた時の差と丁度等しい様にして實驗した。併し譬へ斯くする事が出来たとしても化學變化が時間的に一様には

起つて來ない故熱交換の補正を全然なくする事は出来ない。

(§12 斷熱熱量計の條参照)。

普通に仕方がないから、熱の交換をなるべく小さくする爲めに熱量計の周囲に不良導體を充填する。Thomsen 其他の人は此目的の爲めに乾燥した綿を用ひて居る。綿は濕氣を吸つた場合には空氣よりも熱の良導體となる恐れがあるから今日多くの人は單に空氣の部分を作る。空氣の部分の厚さも亦問題である。餘りに厚ければ對流に由て熱の傳播を起し易く、餘りにうすければ傳導による熱の交通が多くなる。Dewar の真空瓶を用ひても硝子の器壁を傳はつて逃げる熱は避け難い。

又輻射に由る傳播を少なくする爲めに器の内面をよく磨いて光らせて置く。

又反應に由て生ずる温度差をさまで大ならざる様にする。(普通は 2°C 以内)。併し此差を餘りに小にすれば温度を読む爲めの誤差が大となる故極端に小さくする事は出来ない。

精細な實驗に於ては反應前の物質の比熱と反應後の物質の比熱との差が問題となる。熱量計の水當量が反應前に於けると反應後に於けるとで異つた値を持つ。此事實に對しては反應前に於ける熱量計の温度を周囲の温度と同一に保ち(例へば熱量計を長時間室温に保つ)反應前には熱量計と周囲との間に熱の出入なきものと看做されるとすれば、反應後の物質の熱容量のみが問題となる。

§ 12. 斷熱熱量計¹⁾ 前節に述べた様に熱量計と周囲との間に温度の差がある限りその間に熱の交換が起り、これが測熱實驗を困難ならしめる。若し熱量計の温度と周囲の温度とを常に同一に保ち得れば此點の困難はなくなる。此目的の爲めに1905年 Theodore W. Richards は斷熱熱量計なるものを考察

1) Adiabatic Calorimeter

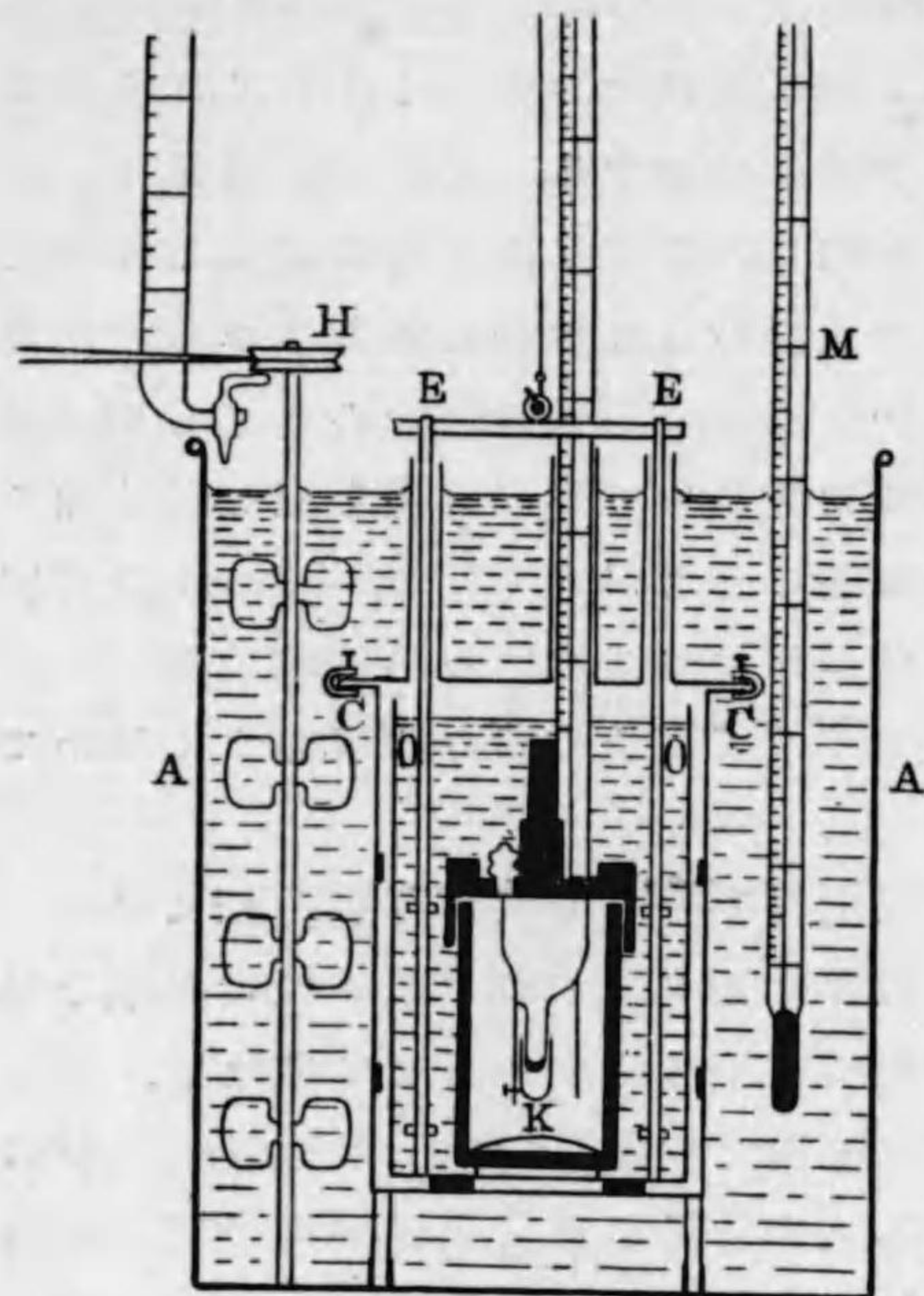
して數多の精密な實驗を行つた。其要點は熱量計内にて反應

に由る溫度變化が起ると同時に之れを包圍する器内に別の化學變化を起さしめ、内外の器の溫度を常に同一に保たしめるのである。

第10圖に於てOOは銀製のビーカーにて水を容れ中央には燃燒熱を測るためにポンプ(K) (§14參照)が入れてある。EEは洋銀製の攪拌器であつて上下運動に由て内の溫度を一様に保つ。外部の器AA内には苛性曹達の水溶液

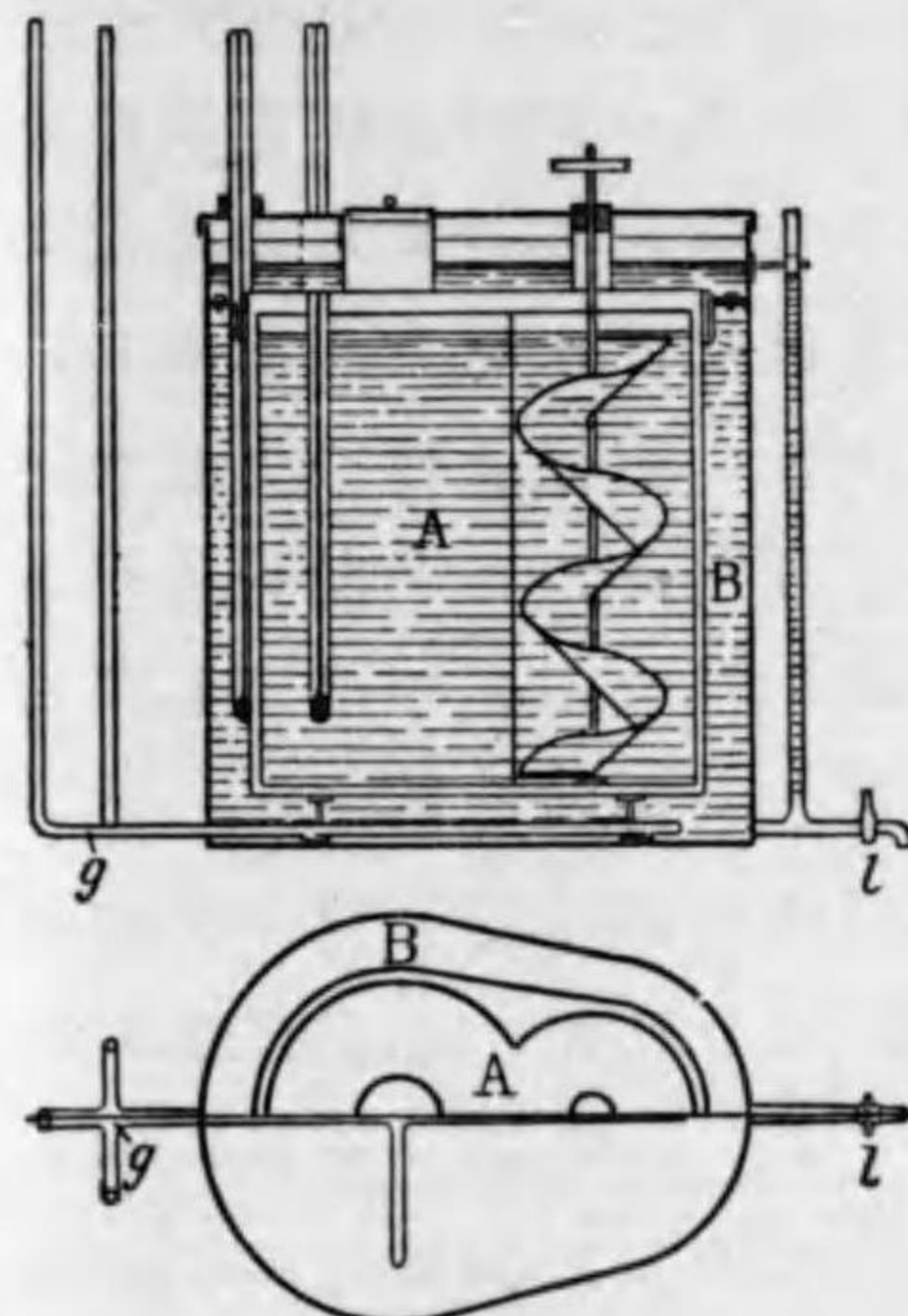
液を入れ、内部のOOの溫度が上るに従つて之れにビュレットから硫酸を加へて其中和熱に由て溫度を昇らせる。AAは銅製であるがその内側に面した部分はニッケル鍍金を施して熱の輻射を防ぐ。AA内の攪拌器Hは極めて速く回轉し充分AA内の溫度を一様に保つ様にする。内部の器と外部の器の内側との間には厚さ2mm.位のコルクを挟む。

此熱量計を用ひ、内外の溫度が常に同一に保ち得たとすれば外部との熱の交換に對する補正は不必要となる。此點に於て斷熱熱量計の考案は測熱實驗上の一大進歩を來し、多數の精密



第10圖
Richardsの斷熱熱量計

なる實熱量が測定された。



第11圖
Swietoslawskiの斷熱熱量計

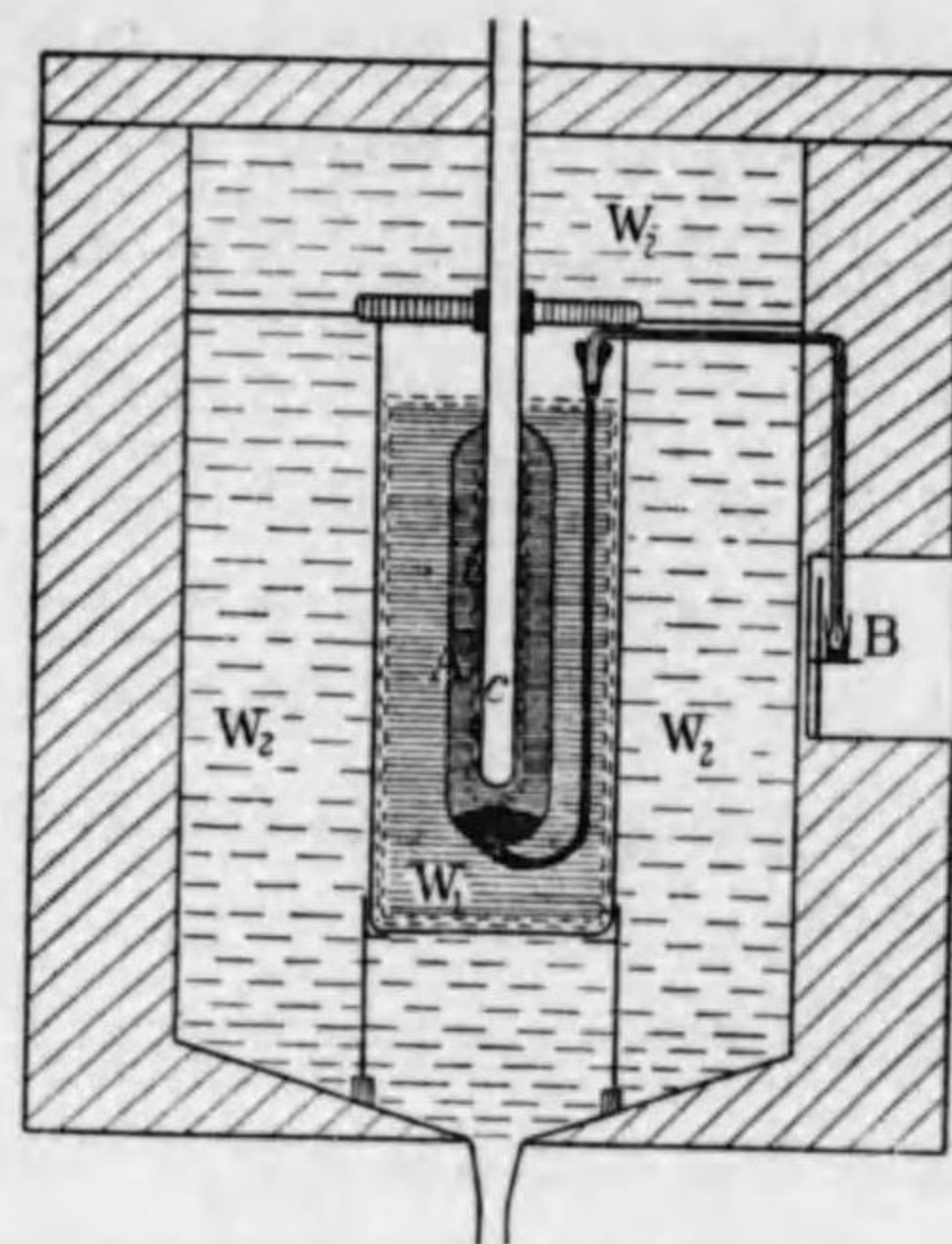
其後 W. Swietoslawski 氏は第11圖の様な比較的簡単な熱量計を考案し、外部の器を熱するに温水を用ひて居る。全體は小判形の風呂桶の様な形のものであつて外部gの三方の入口から空氣、冷水、温水を適當に流し込みiから出してBの溫度を加減する。Aは熱量計である。此種の熱量計は極めて有能なものではあるが尙欠點もないではない。

内外の器の溫度を常に精密に相等しく保つ爲めにはその二箇所の溫度を極めて精密に測定する必要がある。それには極めて鋭敏な(精密であるのみならず、速かに眞の溫度に達し得る、所謂寒暖計の「おくれ」の少ない)寒暖計を必要とする。之れには精密な熱電堆が應用される。熱電堆の一端を熱量計内に入れ、他端を外部の器内に入れて置けば、内外の溫度の差が生じなければ熱電堆中には電壓が生じない。此方法に由つても尙未だ相當の困難がある。故に精密な寒暖計を用ひなければならぬ事は斷熱熱量計一欠點である。

更に此方法に於ては熱量計の水當量を知る必要がある。之れも亦一つの欠點と見られる。

§13. 恒温熱量計 若し周圍との熱の交換を起す事もなく熱量計の水當量を知る必要のない様な熱量計があれば理想的に測熱實驗を容易ならしめる筈である。それには反應熱に由て熱量計の溫度が上らふとする時に何等かの方法に由て之

れを冷し、常に熱量計の温度を一定ならしめれば宜しい。此種の熱量計を恒温熱量計¹⁾と名づける。Robert Bunsen (1870年)の案出にかゝる氷熱量計²⁾は 0°C を恒温とする一種の恒温熱量計である。

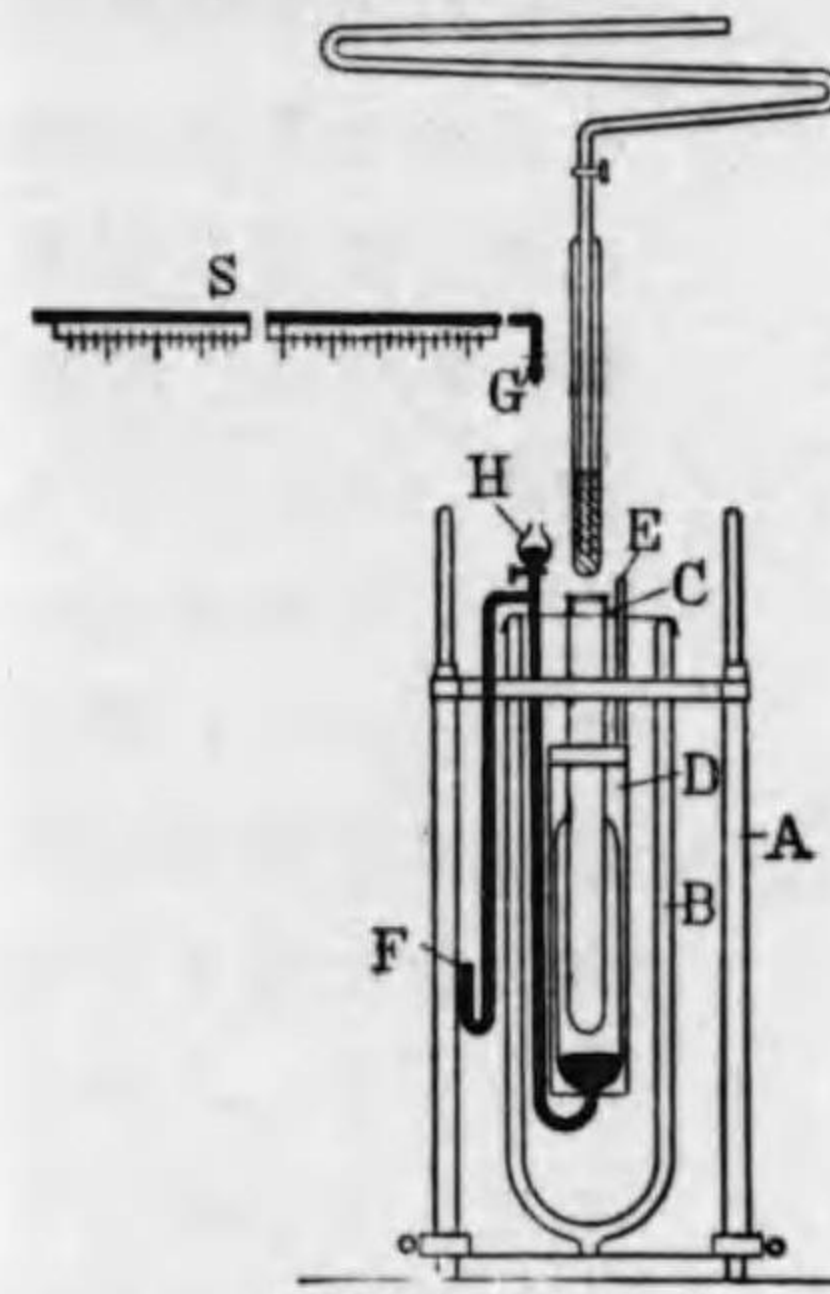


第12圖 Bunsenの氷熱量計

氷熱量計に於ては常に氷と液体の水とを相接せしめて 0°C の恒温を作つて置き、例へば熱量計内に發熱變化があれば一部分の氷が融解して水となり、其體積を減ずる。故に此體積の減小を測定すれば熱量が知られる。此熱量計の特徴としては極めて緩慢に起る化學反應の熱を測定するに適當な事である。第12圖は大體に於て Bunsen の用ひた氷熱量計を示す。A はガラス製の二重管であつてその中間の部に純水(豫め空氣をよく逐出す)を入れ、その下部には水銀を滿して側管にて B の水銀溜へ連結されて居る。中央の管の中へ寒劑を入れて i の部分が氷で掩はれる迄冷す。之れを純水と氷との混合物を入れたビーカー (W_1) に入れ更にその外側を全部水と氷との壁で掩ふ。此熱量計の温度が正確に一定な温度 (0°C) に達するにはかなり長時間を要する。然る後 C 内で氷を融解する變化が起つたとすれば B の水銀溜から水銀を吸ひ上げる故その變化の前後に於ける水銀の重量を測れば A の部の體積變化、從つて熱の變化を計算する事が出来る。1 cal. (15° 度) は水銀の重量 0.015460 g. に相當する。

1) Isothermal Calorimeter 2) Ice Calorimeter

上の様にビーカー内の水銀の重量を秤量するのでは變化の途中の有様が判明しない。又毛細管の尖端のどの部分で水銀が切れるかは尖端の形の如何に由つてちがひ且多少不定の結果を與へるであらふ。故に水銀の重量を測定する代りに毛細管内の水銀の動きの長さを測る方法が行はれて居る。

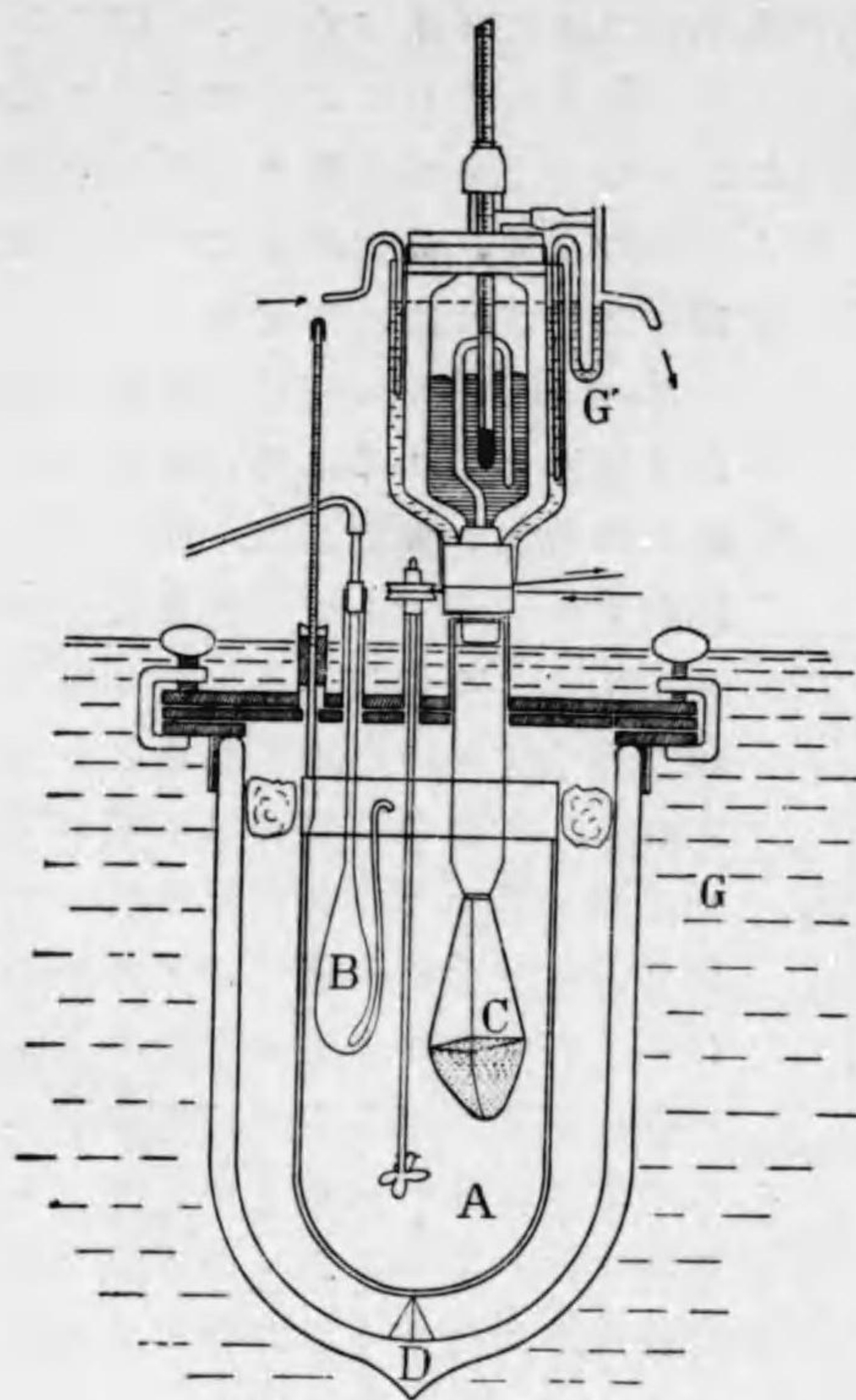


第13圖

Marshall 及 Keyes 兩氏は第13圖の如き装置を用ひて木炭に於ける酸素の吸着熱を測定した。圖中 A は鐵製スタンドであつて熱量計全體を上下させるに用ふる。B は眞空瓶であつてその内部に熱量計 C を入れる。D なる外套管は下端が開いて居り E から空氣を吹き込んで熱量計の直接の周圍に空氣の層を作る。F, G はすり合になつて居る。H の水銀を加減して毛細管の適當な場所へ水銀の尖端を作る。

氷熱量計に於ける欠點は實驗を始める前に長い間温度が一樣な域に達しない事、及び氷の密度が使用する水如何に由てかなりにちがふ事である。

廣部一氏は第14圖の様な恒温熱量計を考察し任意の恒温に於て極めて微小な熱量例へば液体の混合熱の如きものの測定を行つた。A は外側は鐵製、内側は眞鍮製の砲彈型の二重瓶であつてその間隙にトルオールを充し上部の毛細管部に連結し寒暖計兼熱量計となる。之れに一方の液を入れ B に他方の液を入れる。之れを眞空瓶 D 内に納め全部を恒温槽 (G) 中に保つ。別に上部に此恒温槽よりも低い温度の恒温槽 G' を作り、反應の起つた時その内部に入れてある水銀を適宜 C なる白金籠中に



第 14 圖 恒温熱量計

落して A 内の温度を一定に保つ。G と G' との温度の差 ($t_2 - t_1$)、落した水銀の量 (M)、及び水銀の比熱 (C) を知れば次式により此反應に由て生じた熱量 (W) を計算し得る。

$$W = CM(t_2 - t_1) \dots \dots \dots (23)$$

此方法に由れば熱量計及び附屬品の熱容量を精査する必要もなく、寒暖計も比較的手輕なもので済む。理論的には最も有能な熱量計であるが、尙實驗の實際に當つては相當にむづかしい點がある。

第三章 生成熱

§ 14. 燃燒熱 物質が酸素と化合する時に出す熱を燃燒熱と云ふ。あらゆる熱化學的測定の中で最も人生に關係の深い、又それだけ古くから注意されて居つた熱變化である。今主に日常生活に關係の深い食物、燃料等の燃燒熱を拾録して見る。

第 3 表²⁾

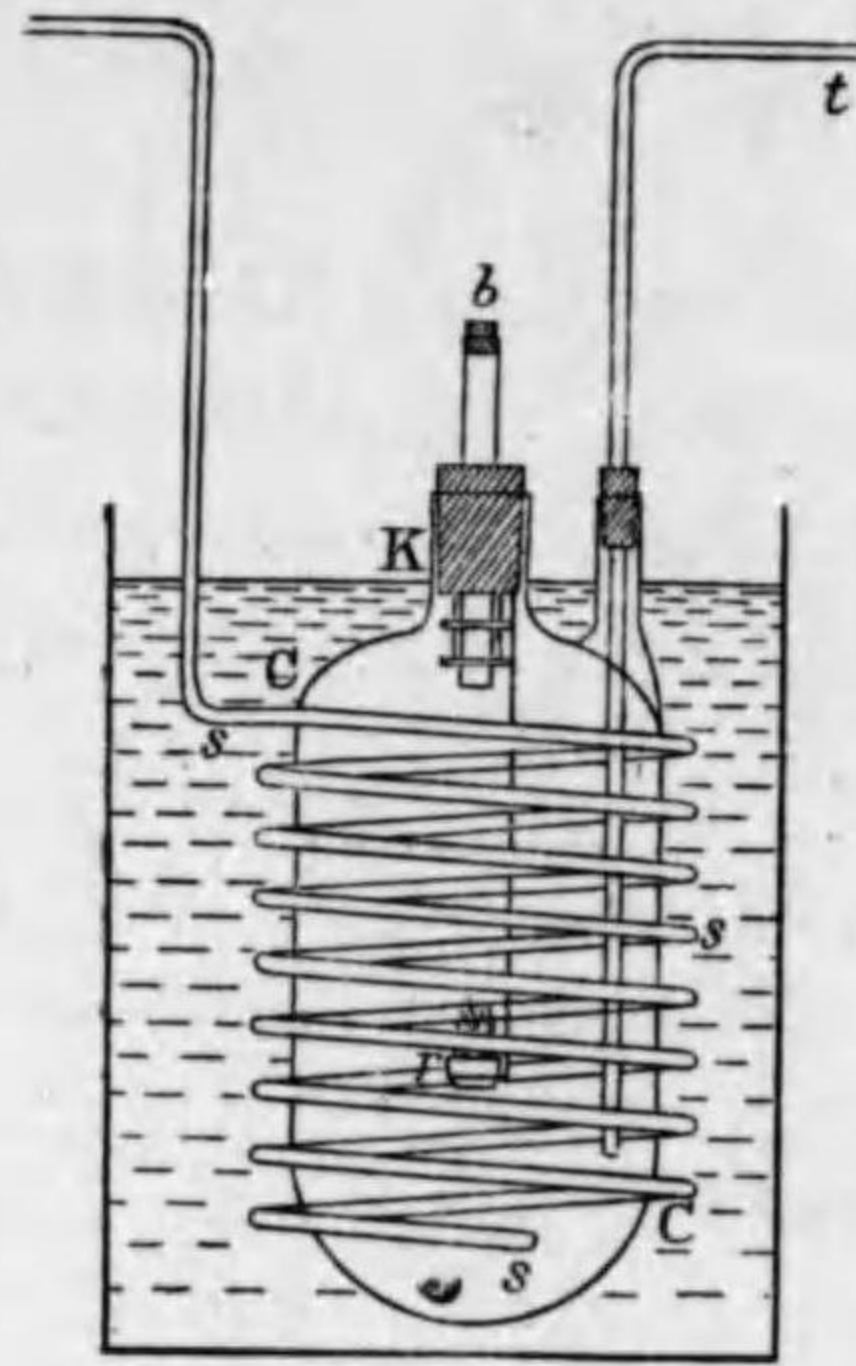
燃 燒 熱 (恒容, Cal/g.)

物 質	燃 燒 熱	物 質	燃 燒 熱
脂 肪	9.485	牛乳カゼイン	5.86
バ タ ー	9.216	ベ ア ト ン	5.30
オ リ ー ヅ 油	9.45	レ グ ミ ン	5.62
苧 麻 子 油	8.85	植 物 フ ィ ブ リ ン	5.83
獸 肉	5.65	グ ロ ブ リ ン	5.60
ヘ モ グ ロ ビ ン	5.89	葡 萄 糖	673.7 (1Mol)
卵 白	5.74	蔗 糖	1351.6 (1Mol)

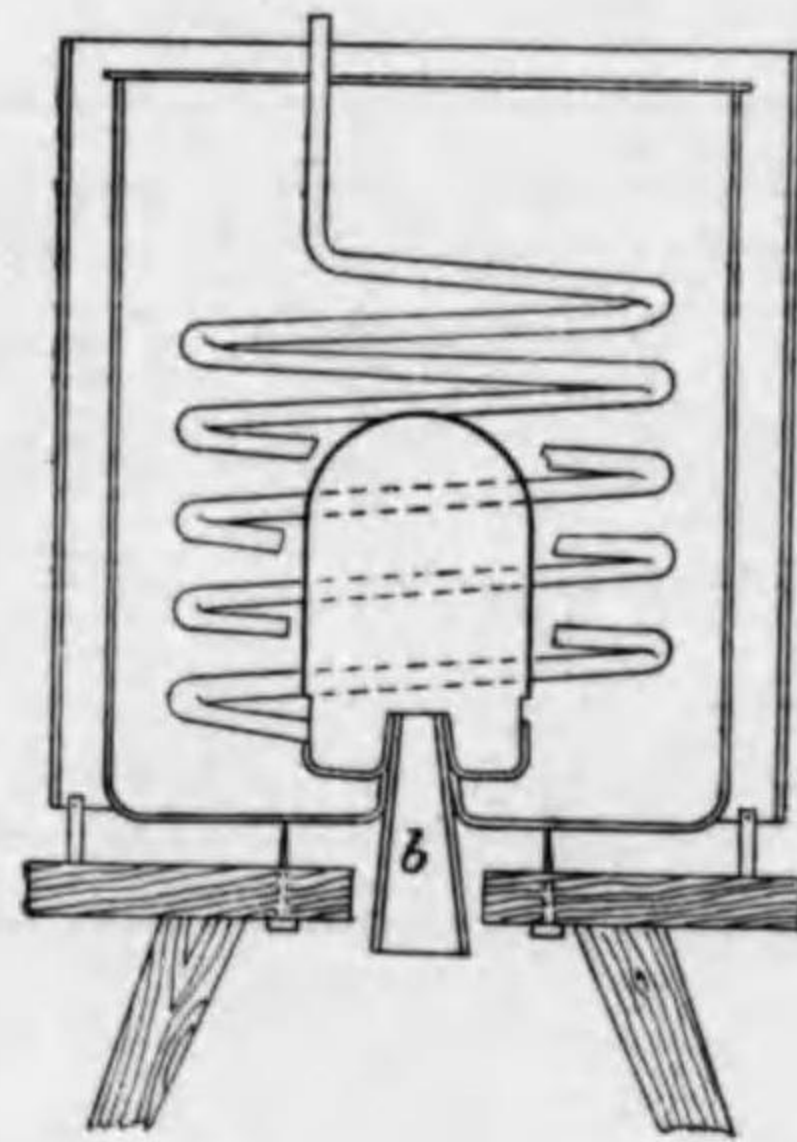
物 質	松 柏 材	ア ナ 材	無 煙 炭	コ ー ク ス	石 炭	泥 炭
C	50.05	48.55	89-94	93-96	78-87	55-63
H	6.04	5.85	3.0-4.7	0.4-1.2	4.3-5.8	5.3-6.1
O	43.21	45.04	—	—	—	—
灰 分	0.70	0.56	—	—	—	—
燃 燒 熱	4.57	4.49	8.3-8.7	7.8-8.2	7.7-8.7	5.3-6.1

物 質	揮 發 油	石 油	石 炭 瓦 斯
比 重	0.716	0.789-0.796	
燃 燒 熱	10.36	10.30-10.33	5162-6275 (Cal/m. ³)

1) Heat of Combustion 2) Landolt



第 15 圖
Berthelot の燃燒熱測定裝置



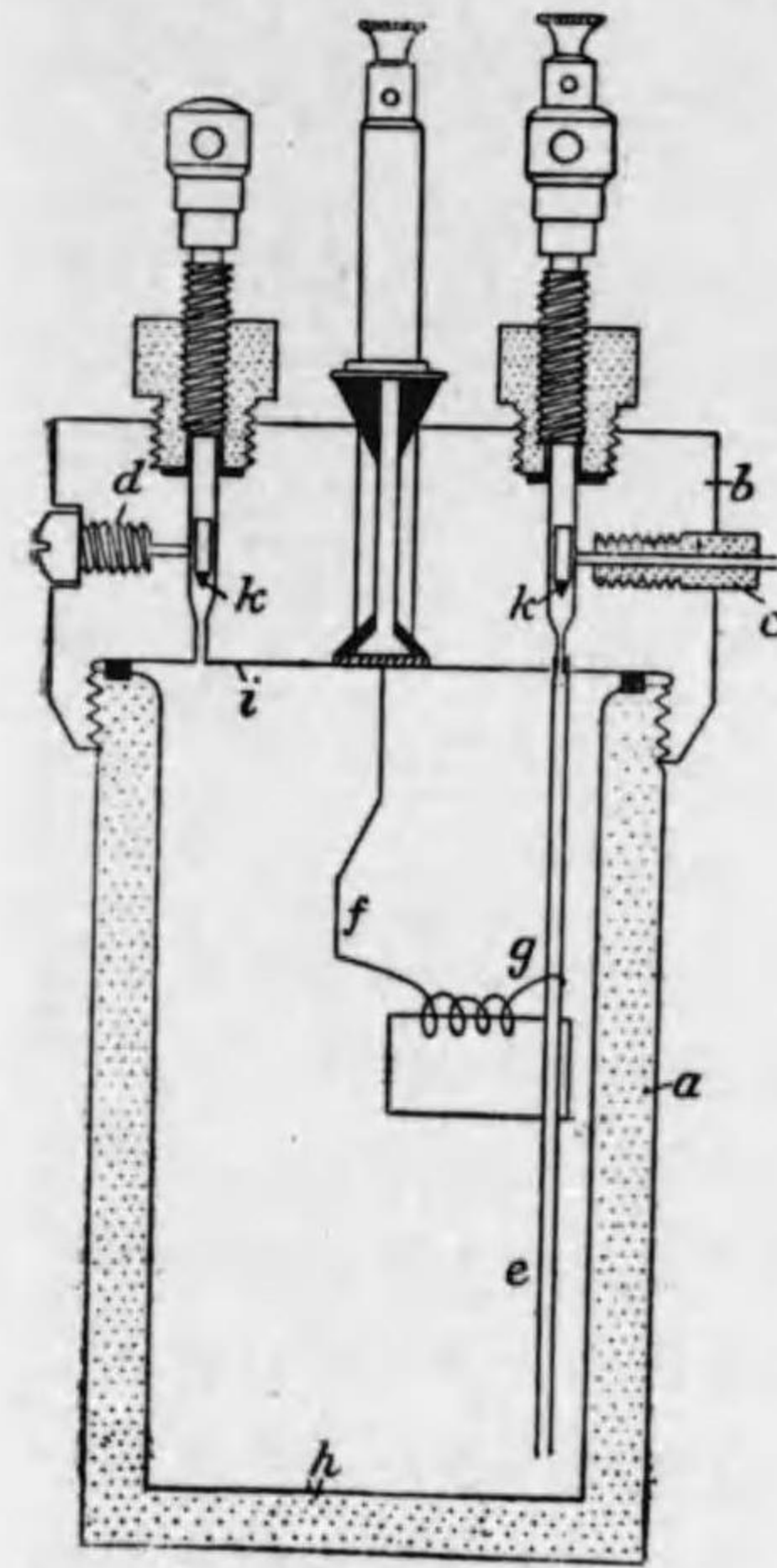
第 16 圖
Thomsen の氣體燃燒熱測定裝置

第15圖は熱化學の先驅者 M. Berthelot が燃燒熱測定に用ひた装置である。燃燒させる物質を r 内に入れ之れを點火するには b の口から極めて小さな火のついた炭を入れる。燃燒を繼續させる爲めに t から酸素を送り込む。燃えた氣體は s の蛇管を通つて熱を周圍の水に與へ乍ら外へ出る。C は 500 c.c. 位の容量をもつ。

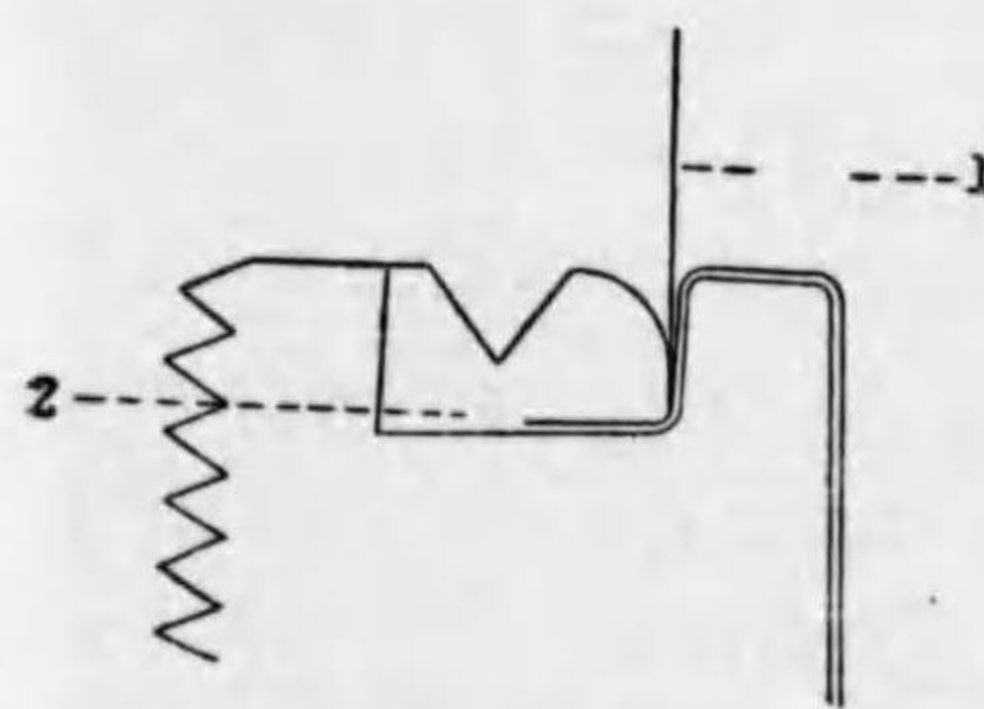
第16圖は J. Thomsen の氣體燃燒熱測定装置である。b は白金製の口金であつて此尖端で燃えた氣體は流速を加減されつゝ外部へ出る。此廢氣を分析して何程の可燃氣體が使用されたかを計算する。

以上 Berthelot 及び Thomsen の装置は一見極めて粗雑な觀があるがその實驗結果は甚だ精密な値であつて後年多數の實驗者が更に工夫をこらして行つた實驗に遜色なく、今日に至るも尙其數値が使用されて居る。

斯くして測定された値は恒壓の下での反應熱 (H) である。所が場合によつては斯く一氣壓の



(A) ボンプ熱量計



(B) ボンプ熱量計に於ける
Richards の金環

第 17 圖

下では容易に燃燒を繼續しない物質もある。それには酸素の供給を充分にする爲めに高壓下の酸素を送る。此目的の爲めにボンプ熱量計が用ひられる。大體第17圖Aの様なものである。全體が丈夫な鋼鐵(a及びb)で作られ 500 c.c. 位の内容をもち外部はニッケル鍍金、内部は白金を覆ふか(i及びh)又はエナメルを塗る。蓋には上部に3個横に2個の穴があり、横穴cから25氣壓位の酸素を押し込み、燃燒後の廢氣をdから出す。k, k' はヴァルヴであつて入口に於ては白金管eに由つて酸素が下部から入る様にする。fは器と電氣的に絶縁され、之れに電流を通してその下部の螺旋形鐵線を赤熱し、可燃物に點火する。gは可燃物を入れる白金皿である。接続部は通常鉛の環を以て氣密にする。Richards は此鉛が酸化されるのを防ぐ爲め金箔を以て鉛を被覆した。鉛の環の下に豫め金箔を敷いて置き、蓋を數回しめて鉛に溝をつけ(2)、金箔の上部(1)を内側へ折り曲げて再び蓋をしめつける。(第17圖B)

尙鋼鐵の代りに砲金を材料としたるもの、白金を被覆する代りに金又は銅鍍金を施したのものもある。以上全装置を水中に入れて水の温度の上昇を測る。

孰れの場合にも點火に用ひた鐵線の燃える熱、又酸素の代りに空氣を用ひた場合には $N_2+O_2 \rightarrow 2NO+W$ に対する熱の補正を加へなければならぬ。

Richards による此の補正の一例：

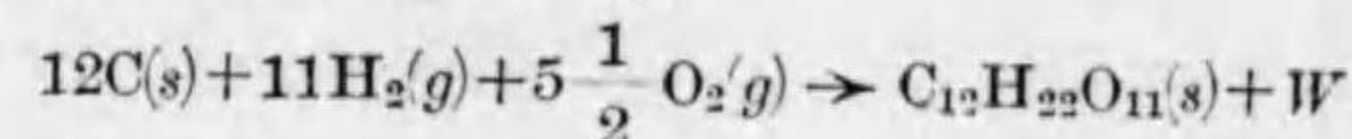
全温度の上昇	1.605° C
Fe の燃焼	-0.015° C
NO の生成熱	-0.003° C

斯くして測定された燃焼熱は恒容燃焼熱(U)であつて前記恒壓燃焼熱(W)との間には次の關係がある事は §4 に述べた。

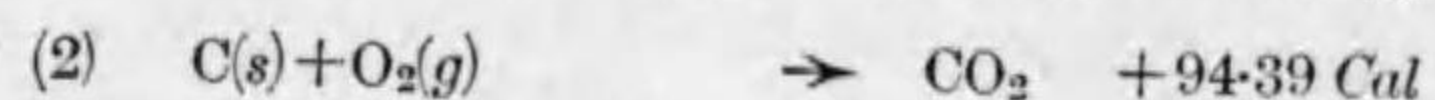
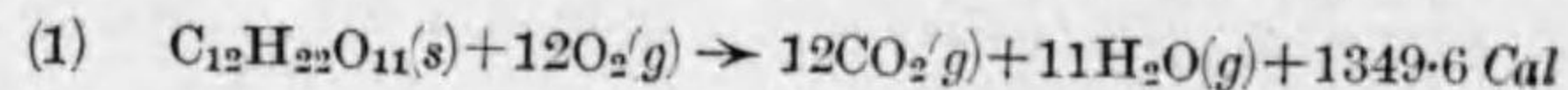
$$W = U + \Delta nRT \dots\dots\dots (13')$$

一般に物質は酸素とは化合し易い。殊に有機化合物に於ては酸素との化合即ち燃焼の變化が滑かに行はれ得るが爲めに燃焼熱の測定値の數は他の熱化學的測定値の數に比して極めて多い。又燃焼熱の測定値を使つて他の實熱量例へば化合物の生成熱を計算する事が出来る。(§6 参照)。

例. 蔗糖の生成熱の計算。



蔗糖、炭素及び水素の燃焼熱は夫々次の如き値を持つ。



(2)の12倍と(3)の11倍との和から(1)を引けば

$$94.39 \times 12 + 57.82 \times 11 - 1349.6 = 419.2 = W$$

となる。併し此場合は大きな數 (94.39×12+57.82×11) と大きな數 (1349.6)との差として比較的小さな數を得て居る故結果はさ

まで信用出来ない。§6の例2に於ける如きも此種のまづい計算の例であつた。

有機化合物に於ては燃焼熱間にかなり規則正しい關係がある。例へばベンゼンとそれに水素の化合した物質に対する燃焼熱は次の如き値を持ち、2Hが増加する爲めの燃焼熱の増加は大體一定である。

第 4 表

ベンゼン誘導體の燃焼熱 (Cal/Mol)

物 質 名	化 學 式	燃 焼 熱	差
ベンゼン	C ₆ H ₆	787.2	60.6
デヒドロベンゼン	C ₆ H ₈	847.8	
テトラヒドロベンゼン	C ₆ H ₁₀	892	44.2
ヘキサヒドロベンゼン	C ₆ H ₁₂	939	
ヘクサン	C ₆ H ₁₄	990.6	47
			51.6

Thomsen は多數の脂肪族炭化水素の同族體に就ての燃焼熱の値を測り、-CH₂-の増加に対する燃焼熱の値が大體一定して居る事を認めた。

第 5 表

脂肪族炭化水素の燃焼熱 (Cal/Mol)

物 質 名	化 學 式	燃 焼 熱	CH ₂ に対する ΔW
メタン	CH ₄	210.8	
エタン	C ₂ H ₆	368.4	157.6
プロパン	C ₃ H ₈	526.3	157.9
イソブタン	C ₄ H ₁₀	683.4	157.1
n-ペンタン	C ₅ H ₁₂	838.3	154.9
イソペンタン	C ₅ H ₁₂	843.5	160.1
エチレン	C ₂ H ₄	332	
プロピレン	C ₃ H ₆	490.2	158.2
アセチレン	C ₂ H ₂	312.0	
アリレン	C ₃ H ₄	473.0	161.0

又芳香族炭化水素に対しても同族列中の物質には同様に

-CH₂- に対する燃焼熱の規則正しさが見られる。

第 6 表
芳香族炭化水素の燃焼熱 (Cal/Mol)

物質名	化学式	燃焼熱	蒸發熱	氣體として CH ₂ に対する ΔW
ベンゼン	C ₆ H ₆	787.2		
トルオール (l)	C ₆ H ₅ CH ₃	936	7.99	156.8
o-キシロール (l)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	1093	7.12	164
m- " (l)	"	1089.6	7.05	160
p- " (l)	"	1089.1	6.98	160
エチルベンゼン (l)	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	1091.2	6.98	162

Richards 及び Tesse (1910) によるにオクタン (C₈H₁₈) の異性體の蒸氣としての燃焼熱はかなり精密に同一の値をとる。

第 7 表
オクタン異性體の燃焼熱 (Cal/Mol)

物質	燃焼熱 (l)	蒸發熱	燃焼熱 (g)
n-オクタン	1300.5	8.12	1308.6
2-メチルヘプタン	1301.9	7.88	1309.8
2,5-ジメチルヘクサン	1299.2	7.65	1306.9
3,4-ジメチルヘクサン	1299.7	7.88	1307.6
3-エチルヘクサン	1298.3	7.88	1306.2

又次表の如く炭素原子の増加に対する燃焼熱の増加も殆んど一定して居る。

第 8 表
炭素原子の燃焼熱 (Cal/Mol)

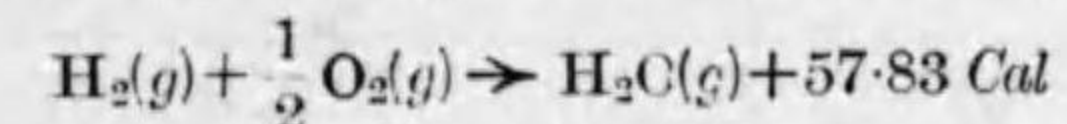
物質	化学式	燃焼熱	Cの燃焼熱
メタン	CH ₄	210.8	121.2
エチレン	C ₂ H ₄	332.	
鹽化メチル	CH ₃ Cl	164.	122.2
一鹽化エチレン	C ₂ H ₃ Cl	286.2	
トリメチルメタン	C ₄ H ₁₀	683.4	120.0
アミレン	C ₅ H ₁₀	804.4	
デアリル	C ₆ H ₁₀	932.8	129.4

此種の規則正しさが色々な化合物の系列に於て澤山に認められて居る。次頁に普通の有機化合物の燃焼熱表を掲げる。

R. Robertson 及び W. E. Garner (1922) は一種のボンブ熱量計を使つて次の如き爆薬の燃焼熱を測定して居る。

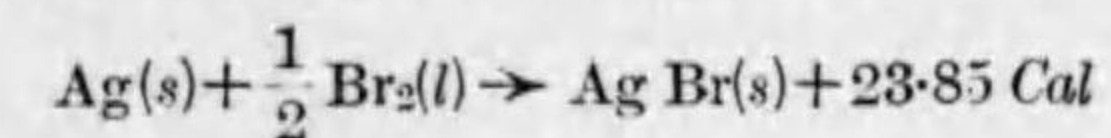
爆 薬	點 火 劑	爆發熱 cal/g.
トリニトロフェノール	雷酸水銀	937
	鉛アチド	916
トリニトロトルオール	雷酸水銀	925
	鉛アチド	927
アマトール (NH ₄ NO ₃ 80+T. N. T 20)	鉛アチド	992

§ 15. 生成熱 分子がそれを形成する成分から出来る時のエネルギー變化を生成熱と云ふ。その反対は解離熱である。生成熱なる語の意味は最も普通には常温常壓の下にある元素のエネルギー含量を基準として、それが化合して化合物分子を作つた場合のエネルギー變化を云ひ表はすに用ひられるけれども出發點は必ずしも、元素でなくても、電子でも化合物でも、勿論差支ないわけである。例へば



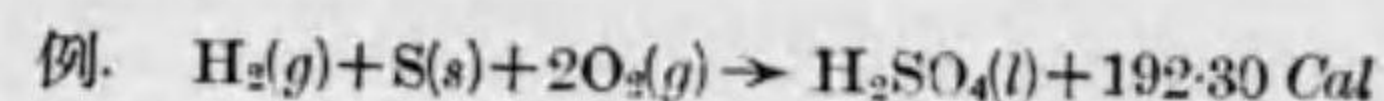
等は孰れも生成熱と考へられ、その符號を變へたものは解離熱である。

生成熱は比較的容易に測定され得るものもある。例へば



1) Heat of Formation

の如きである。併し多くの化合物の生成熱は直接測定はむつかしく又例のヘスの法則を利用して計算する必要のあるものである。



第 9 表

其他の有機化合物の燃焼熱 (Cal/Mol)

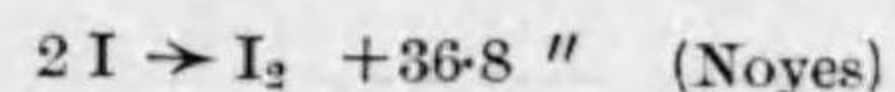
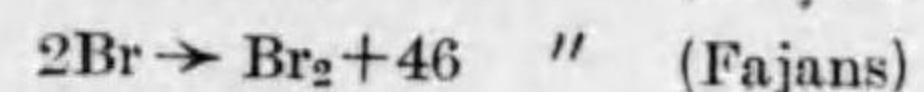
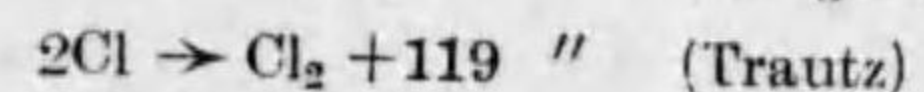
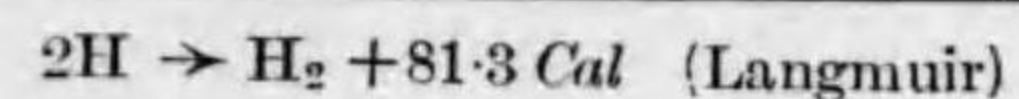
物 質 名	化 學 式	燃 焼 熱
メチルアルコール (l)	CH_4O	170.9
エチルアルコール (l)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	328
グリセロール (l)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	397
ベンチルアルコール (l)	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	893
蟻酸 (l)	CH_2O_2	62.8
酢酸 (s)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60.15
酪酸 (l)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	209.4
乳酸 (s)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	326
d-酒石酸 (s)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	275.1
安息香酸 (s)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	711.1
サリチル酸 (s)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	723.1
葡萄糖 (s)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	673
果糖 (s)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	675
フォルムアルデヒド (g)	CH_2O	134
パラフォルムアルデヒド (s)	$\frac{1}{n}(\text{CH}_2\text{O})_n$	122
アセトアルデヒド (g)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	280.5
尿素 (s)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	152
(Nは燃焼後 N_2 となる)		
四塩化炭素 (l)	CCl_4	37.3
ヨードフォルム (s)	CHI_3	162
臭化エチル (g)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	340
二硫化炭素 (l)	CS_2	246.6

燃焼後はClはHCl溶液, Brは Br_2 の蒸気, Iは固態ヨ素, Sは $\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$ となる)

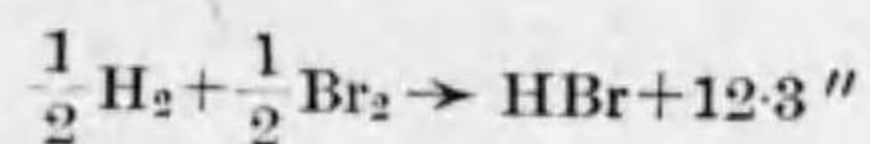
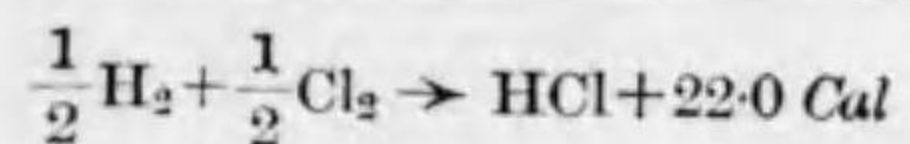
§ 16. 原子結合の熱化学 同種の原子が結合して二原子分子を作り常態に於て安定に存在し得るものが多い。

第 10 表

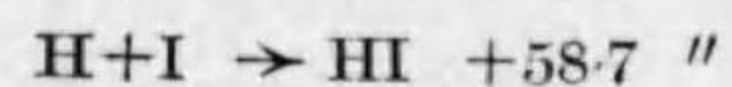
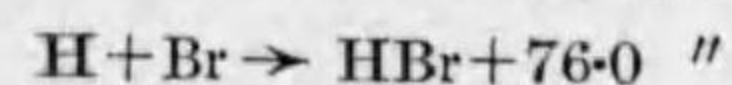
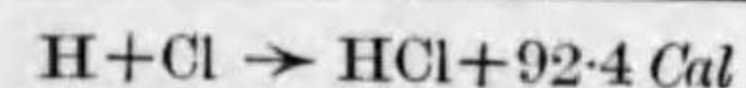
二原子分子の生成熱



又分子状態の成分からハロゲン化水素の生成熱はよく測定されて居る。



是等の値と第10表の生成熱を組合せると水素原子とハロゲン原子とからハロゲン化水素を作る時の反応熱が計算される。



是等の値は水素原子とハロゲン原子との間の結合の強さを示すものと見られるがその値は更に他の原子が結合して来た場合には當然変化を受く可きである。無機化合物に就ては此變化が複雑である爲めに一般の原子間の結合の本體をとらへにくい。極めて最近に至つて此方面の研究が漸く始まりかけて居る様に思はれる。

Fajans (1919)は有機化合物の原子結合を論議し分子内の原子各個の間には其結合に對して一定のエネルギー変化ありと考へ次の様な結合エネルギーの値を出して居る。

結合の種類	Cal	結合の種類	Cal
C-C	52.2	H-S	62.8
C-H	47.5	C-F	11.0
C-N	32.4	C-Cl	11.1
H-N	24.8	C-Br	9.1
C-S	66.0	C-I	7.0

第四章 潜 熱

§17. 各種の潜熱 相の變化に伴ふエネルギー變化を潜熱¹⁾と云ふ。固態と液態との變轉に伴ふ融解熱(凝固熱)、液態と氣態との變轉に伴ふ蒸發熱(液化熱)、固態と氣態との變轉に伴ふ昇華熱及び異種同質の固態間の變轉に伴ふ轉移熱等四種の潜熱が考へられる。今一瓦分子に對する融解熱を λ 、蒸發熱を L 、昇華熱を λ_0 とすれば、氣液固の三相が共存する點に於ては昇華熱は融解熱と蒸發熱との和に等しい。

$$\lambda_0 = \lambda + L$$

何と云へば固體を直接に氣體に變化させる代りに、固體を一旦液體に變へ更に其液體を氣體に變へたとしても固態氣態間のエネルギー差は一定であつて、其變化の途中の経路には無關係であるからである。

此章に於ては昇華熱に關する記述を省略する。

融解熱、蒸發熱及び轉移熱の内蒸發熱が最も大なる熱變化である。即ち液態氣態間の變轉が最も大なるエネルギー變化を伴ふ。其際體積變化に對する仕事が大いからである。

§18. 蒸發熱 液態が氣態に變る變化を二段に分けて考へる。先づ液體の内部にある分子を表面まで持ち出す。これには新しい液面を作るに要するエネルギー、即ち界面エネルギーに相當する仕事が必要である。此エネルギーを熱の單位で表し1グラム分子に對して L_1 とする。之れを内部蒸發熱²⁾と云ふ。次に表面に持ち出された液態分子を氣體に變化させる。これには液體と氣體との體積の差に相當するだけ膨脹させなけれ

1) Latent Heat

2) Internal Heat of Evaporation

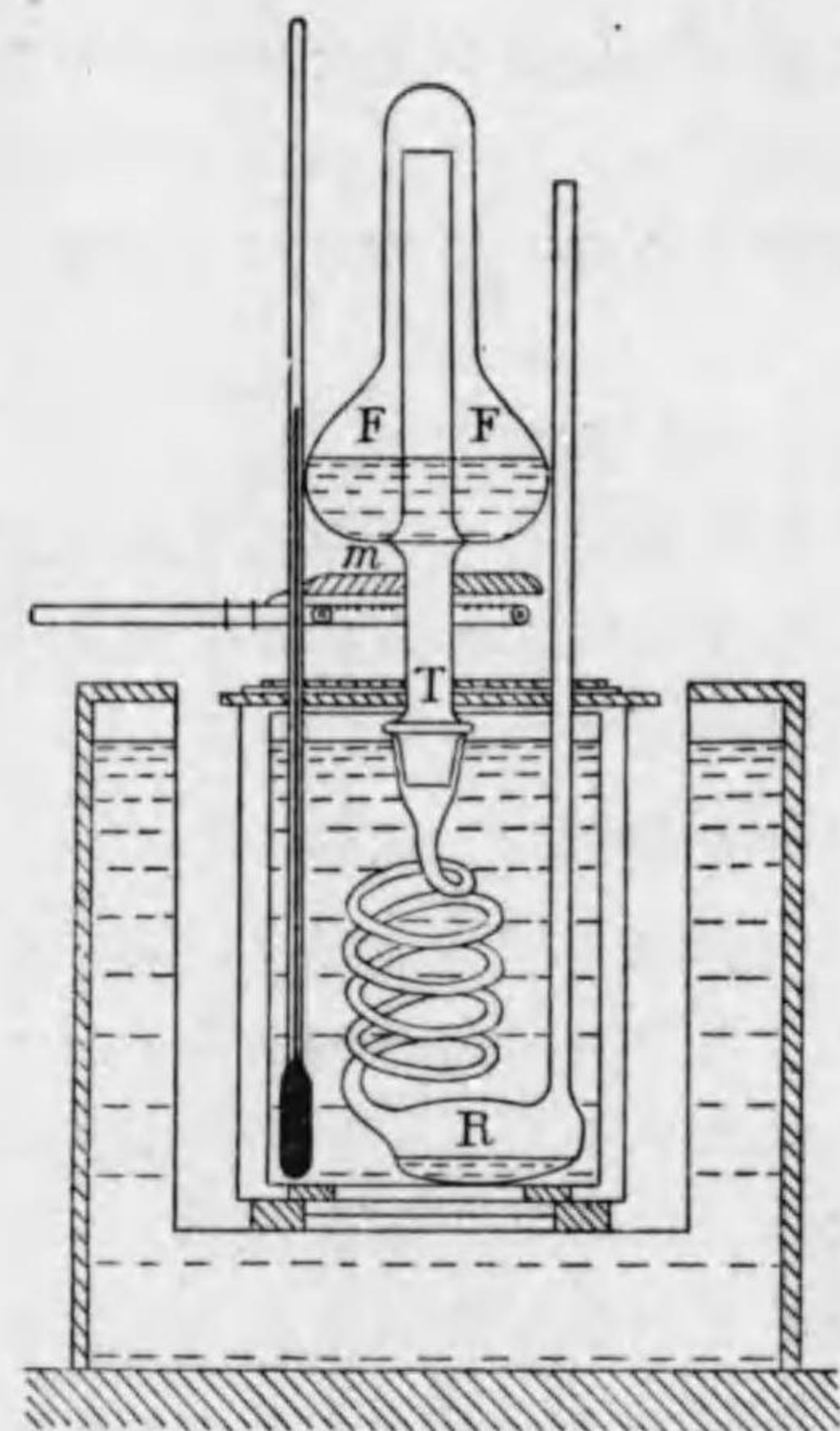
ばならない。其時の外壓を p とし、液體及び氣體の分子容を夫
 夫 v_l, v_g とすれば此膨脹に對する仕事は $p(v_g - v_l)$ である。熱の仕事
 當量を J とすれば此仕事は熱の單位で表して $p(v_g - v_l) \frac{1}{J}$ と
 なる。従つて全蒸發熱は

$$L = L_v + p(v_g - v_l) \frac{1}{J} \dots \dots \dots (24)$$

となる。

蒸發熱を測定するには一定量の氣體を熱量計内にて液化さ
 せてその時出す熱を知るか、或は液體から一定量の蒸發を起さ
 せてその時吸収する熱を測ればよい。

前者の例として Berthelot の用ひた蒸發熱測定装置を第18圖



第18圖 Berthelot の蒸發熱測定装置

に示す。FF 中に液體を入れ環狀バーナー m にて熱
 して氣化させる。豫め FF
 を熱量計と分離して置き液
 が一定に沸騰するのを待つ
 て T のスリ合せにて凝縮器
 へ連結する。蒸氣は R 部に
 溜る。寒暖計が 2-3 度昇つ
 た後バーナーを消して暫時
 其儘放置し、正確に寒暖計を
 讀む。充分時間の経過した
 後凝縮器の重量増加を秤量
 して液化した氣體の重量を
 知る。

a を液化した氣體の重量
 (g), C_{t_s-t} を沸點 t_s と熱量計
 の溫度 t との間の平均の此
 液體の比熱, ΣmC を熱量計の水當量, K を冷却恒數, ΔT を溫度

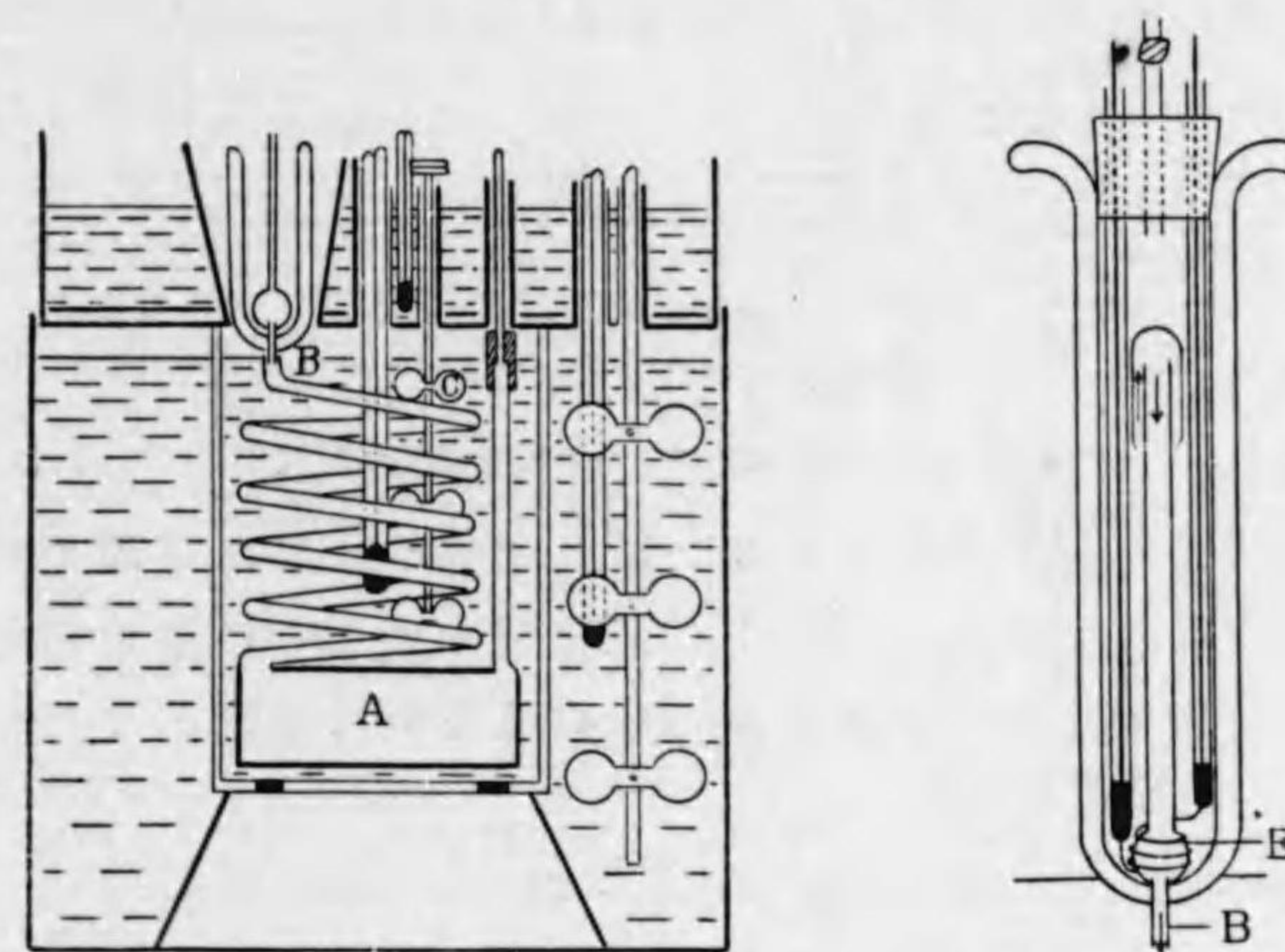
上昇とすれば此時出た熱は

$$\Delta Q = \Sigma mC(\Delta t + K)$$

であつて此液體 1 g . の蒸發熱は

$$l = \frac{\Sigma mC(\Delta t + K)}{a} - C_{t_s-t}(t_s - t) \dots \dots (25)$$

T. W. Richards 及び Matthews (1911) は Berthelot と同様の方針に



第19圖 a

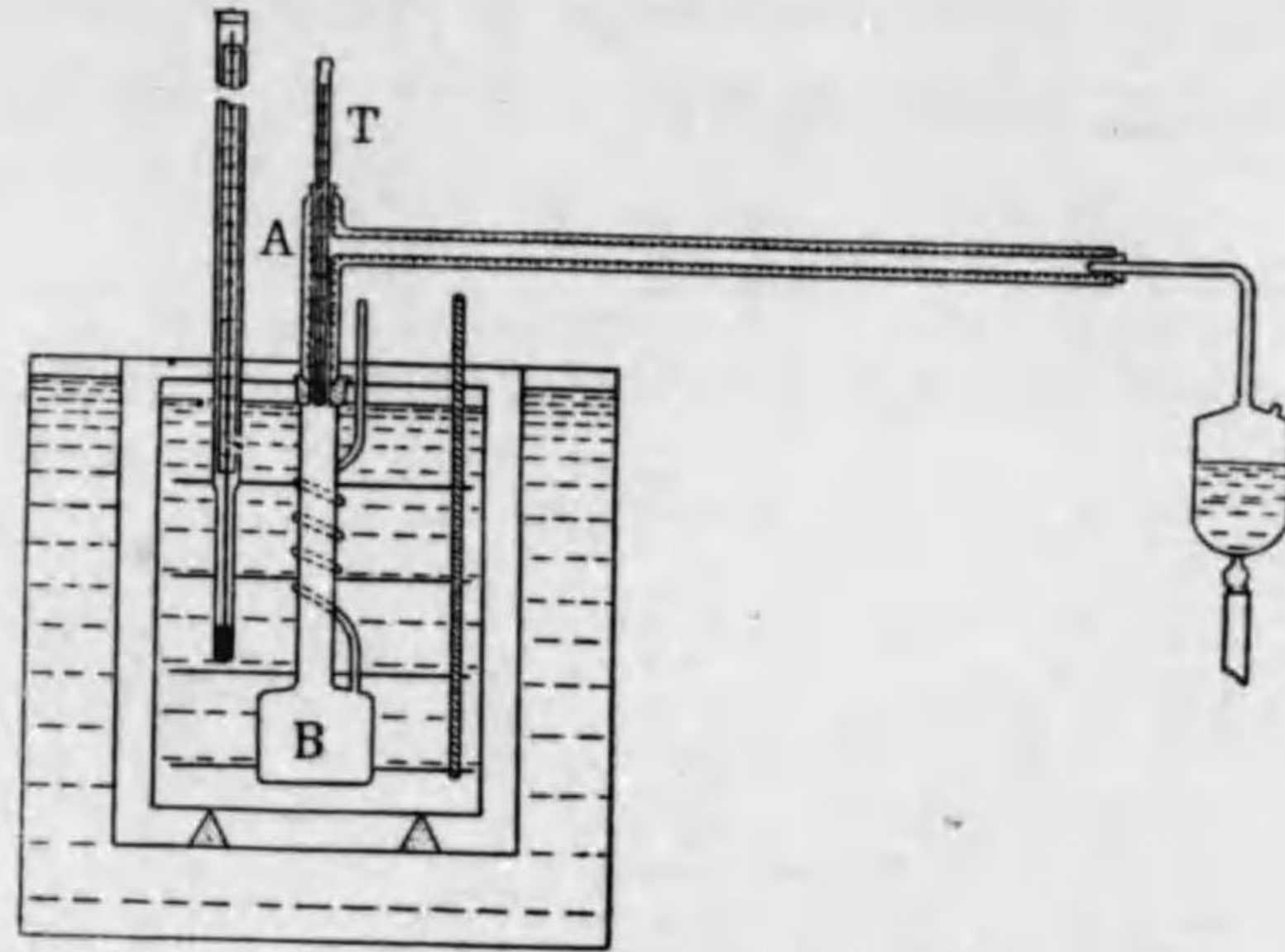
第19圖 b

Richards の蒸發熱測定装置

て唯液體を蒸發させる器 FF の代りに第19圖 b の如き眞空瓶
 を用ひ、電熱線 E に由て液體を氣化せしめ内部の細管を傳はつ
 て熱量計内の凝縮器 A 内に入る様にした。熱量計には斷熱熱
 量計を用ひて居る。

此種の方法によると常に次の二つの缺點を免れない。一つ
 は熱量計内には液態分子は決して入らない、氣體だけが入つて
 來ると云ふ事は保證されない。又蒸發器から出て行くものは
 氣體のみでなく、液態のシブキが飛び出すかも知れない。是等

の缺點を避ける爲め M. Centnerszwer 及び Swietoslawski は第20圖



第20圖 Swietoslawski の蒸發熱測定装置

の如き装置に由て沸點より高い温度に過熱された氣體が熱量計中に流れ込む様に工夫した。此装置に由り水の蒸發熱を測定した結果を従前の諸實驗者の測定値と共に集録して次に示す。

第 11 表
水の蒸發熱 (100°, cal/g)

實 驗 者	l_{100}
Marshall 及び Ramsay	-536.6
L. Kahlenberg	-535.7
M. Berthelot	-536.7
A. W. Smith	-536.7
H. V. Regnault	-536.0
W. Luginin	-536.2
T. W. Richards 及び Matthews	-538.6
F. Henning	-538.7
W. Swietoslawski 及び A. Dorabialska	-539.3

第二の方針即ち液體から一定量の蒸發を起させて其時吸収する熱を測定する方法としては A. W. Smith (1911) は水中に空氣を通し、空氣と共に逸出した水の量と熱の吸収とを測つて水の蒸發熱を測定し(第11表), M. F. Fogler 及び W. H. Rodebush (1923) は水銀を真空中に保ち、又 Cd (液態)中に N_2 を通してそれぞれの蒸發熱を測つた。

	温 度	蒸 發 熱
Hg	198.1 K	14.67 ±0.05
Cd	594.1 K	25.35 ±0.10

第 12 表
蒸 發 熱

物 質	温 度 (°C)	蒸 發 熱
A	-186	1.50 cal/mol
He	-268.6	0.023 "
O ₂	-182.9	0.815 "
N ₂	-195.55	0.667 "
H ₂	-252.8	0.109 "
I ₂	+184	3.035 "
HCl	- 84.3	98.71 cal/g.
SO ₂	- 10.08	94.86 "
H ₂ S	- 61.4	131.95 "
NH ₃	- 33.4	327.1 "
CCl ₄	76.75	46.43 "
CH ₄	-159.	138.1 "
CH ₃ COOH	118.3	96.77 "
C ₂ H ₅ OH	78.3	204. "
C ₃ H ₆ O	56.1	124.5 "
C ₃ H ₅ N	114.1	107.4 "
C ₆ H ₆	80.2	94.34 "
C ₆ H ₅ NH ₂	183.	103.7 "
C ₆ H ₅ CH ₃	109.6	86.55 "

§ 19. 蒸發熱と溫度 潜熱と溫度との關係に就ては Clausius-Clapeyron の式がある。

$$W = T(V-v) \frac{dp}{dT}$$

蒸發の場合に就て云へば

$$L = T(v_g - v_l) \frac{dp}{dT} \dots\dots\dots (26)$$

氣體の體積に比し液體の體積を閉却し、且氣體は理想氣體であるとすれば

$$L = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$$

又は

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \dots\dots\dots (27)$$

$\frac{d \ln p}{dT}$ の値を實驗から各溫度に就て知つたとすれば此式に由て蒸發熱と溫度の關係がわかる。此式から直ちに Trouton の法則即ち沸點に於ける液體の分子蒸發熱と絶對溫度で表した沸點との比は一定の値をとる事がわかる。(説明省略)。

$$\frac{L}{T} = 21.5 \dots\dots\dots (28)$$

§ 20. 融解熱 液態固態間の變轉に際しては體積變化に對する仕事は比較的小さいものであるが、固體が一定の格子構造を持つて居るから之れを液體に變化させる爲めのエネルギー變化を伴ふものである。

融解熱を測る一般の方針としては先づ固態及び液態に於ける其物質の比熱(C_0 及び C_1)を測定し置き、豫め之れを熔融點 T_0 よりも稍高い溫度 T_a に溫め、次に熱量計の溫度を T_0 より少し低い溫度 T にして置いて其中へ此物體を入れ、此際溫度は $T (T_0 < T)$ になつたとし、其熱量計へ與へた熱量は Q であるとする融解

熱は次の式で與へられる。

$$\lambda = Q - C_0(T_0 - T_b) - C_1(T_a - T) \dots\dots\dots (29)$$

實際の實驗には融解熱を測らうと思ふ物質を寒暖計と共に熱量計内に入れ、三回の冷却實驗をする。例へば融點が $50^\circ C$ である時之れより高い溫度例へば $75^\circ C, 55^\circ C$ からの冷却實驗を二回融點より低い溫度例へば $45^\circ C$ からの冷却實驗を一回やる。第一回及び第三回の實驗から C_1 及び C_0 が測定せられ、第三回の實驗から λ が算出される。

所が液體は融點に達する迄冷却されても所謂過冷却の現象を實現して容易に固態に變化しない事が多い。此場合には極少量の固體を結晶の萌芽として入れてやる。但し此場合には熱量計の溫度と融點とは同一でない。此差を Δ とし、其溫度に於ける融解熱を λ とすれば融點に於ける λ と λ' とは次式の關係にある。

第 13 表

融解熱 (Cal/Atom; 又は Cal/Mol)

物 質	溫 度	融 解 熱	物 質	溫 度	融 解 熱
A	-190	0.268	Ag	961	2.80
O	-219	0.053	Au	1064	3.13
H	-257.14	0.015	Hg	-38.7	0.559
Cl	-103.5	0.814	K	63.5	0.573
S	118.95	0.300	Na	97.61	0.628
N	-210	0.086	Sn	232	1.59
P	44	0.156	Sb	630	4.73
H ₂ O	0	1.436	NaOH	318.4	1.6
HCl	-114	0.528	KCl	772.3	5.52
H ₂ SO ₄	10.352	2.357	C ₂ H ₅ OH	-114.4	1.15
NH ₃	-75	18.40	C ₆ H ₆	5.7	2.37

$$\lambda = \lambda_i + \Delta(C_l - C_s) \dots \dots \dots (30)$$

直接に實驗から融解熱を測る代りに、一つの物質を他の物質に溶解して溶媒と溶液との融點の差(氷點降下)から融解熱を計算する事も出来る。(説明省略)。

§ 21. 轉移熱 一物質の固態は必ずしも一種ではない。寧ろ一般にあらゆる物質は數種の固態として存在する。一種の固態から他種の固態に變轉する時に見られるエネルギー變化が轉移熱¹⁾である。一種の結晶構造を他の結晶構造に變化させる時の仕事に相當する。

第 14 表
轉移熱 (Cal/Mol)

P ₂ O ₅	結 晶 → 硝子 狀	11.7
P	白 磷 → 赤 磷	3.7
HgI ₂	黃色結晶 → 赤色結晶	3.0
AgBr	無 定 形 → 結 晶	3.4
AgI	正 軸 系 → 六 方 晶 系	1.53
Sn	金 屬 → 灰 色 錫	0.59

§ 22. 金屬からの電子の蒸發熱 金屬が熱せられると所謂熱イオンを出す。此場合金屬が電子の大氣と平衡にあるものと考へ、電子の大氣は其壓 p であつて、1 c.c. 中に n 個の電子を有するとする。 p と n との関係は次の如くして得られる。先づ電子の蒸發によるエントロピーの變化を考へる。熱力學第二法則から

$$dS = \frac{dU + dA}{T}$$

dS はエントロピーの増加、 dU はエネルギーの増加、 dA は外部へした仕事である。一個の電子を蒸發させる時のエネル

1) Heat of Transition

ギー増加を φ とすれば、 $dU = d(n\varphi v)$ 、 $dA + pdv$ であつて

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} [d(n\varphi v) + pdv] \\ &= \frac{1}{T} \left[v \frac{\partial(n\varphi)}{\partial v} dv + n\varphi dv + v \frac{\partial(n\varphi)}{\partial T} dT + pdv \right] \end{aligned}$$

溫度を一定に保ち體積變化による S の變化を計算すれば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[v \frac{\partial(n\varphi)}{\partial v} + n\varphi + p \right]$$

次に體積を一定に保ちたる時の溫度による S の變化は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{v}{T} \frac{\partial(n\varphi)}{\partial T}$$

エントロピーは全微分であるから

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v}$$

所が上式に由て

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left[v \frac{\partial(n\varphi)}{\partial v} + n\varphi + p \right] \\ &\quad + \frac{1}{T} \left[v \frac{\partial^2(n\varphi)}{\partial v \partial T} + \frac{\partial(n\varphi)}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial T} \right] \end{aligned}$$

$$\text{又} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} = \frac{1}{T} \frac{\partial(n\varphi)}{\partial T} + \frac{v}{T} \frac{\partial^2(n\varphi)}{\partial T \partial v}$$

$$\text{故に} \quad -\frac{1}{T^2} \left[v \frac{\partial(n\varphi)}{\partial v} + n\varphi + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} = 0$$

今電子の大氣を理想氣體と同様に考へて

$$\frac{\partial(n\varphi)}{\partial v} = 0$$

とすれば上式は

$$T \frac{\partial p}{\partial T} = n\varphi + p$$

となる。所が

$$p = nkT \quad (k \text{ は Boltzmann の 恒 数})$$

であるから

$$\frac{\partial p}{\partial T} = nk + kT \frac{\partial n}{\partial T}$$

或は

$$nkT + kT^2 \frac{\partial n}{\partial T} = n\phi + nkT$$

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{n\phi}{kT^2}$$

$$n = Ae^{\int \frac{\phi}{kT^2} dT} \dots\dots\dots (31)$$

或は分子運動論から単位時間に金属の単位面積に落ちて来る電子の数は

$$N = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (m \text{ は 電子の 質量})$$

$$= A \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\int \frac{\phi}{kT^2} dT}$$

金属中を流れる電流が飽和に達した時の電流の強さを i とすれば

$$i = eN \quad (e \text{ は 電子の 電 荷})$$

$$= eA \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\int \frac{\phi}{kT^2} dT} \dots\dots\dots (32)$$

若し ϕ が T に無関係なるものとすれば

$$i = eA \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\phi}{RT}}$$

Richardson 及び Cook (1913) は此式を用ひて熔融しにくい金属を赤熱する時電子が蒸發するに要するエネルギーを測定した。

第 15 表
電子の蒸發熱

金 属	ϕ (ヴォルト)
W	4.45
Ta	4.47
Os	4.3
Mo	4.54
C	4.54

第五章 混 合 熱

§23. 溶解熱 一般に二種の物質が別々に存在する時と、それ等が混合して存在する時とはそのエネルギー含有量がちがふ。従つて二種の物質を混合するときはエネルギー変化或は熱変化が起る。出来た混合物が均一な溶液である場合に此熱変化を溶解熱と云ふ。

溶解熱の大きさは溶液を作る二物質の種類によつて著しい差がある。二つの理想氣體が同一の温度にある時之れを混合してもエネルギー変化はなく溶解熱は零である。實際に二種の同一温度にある任意の氣體を混合しても、その間に化學變化が起らない限り殆んど溶解熱は認められない。理想氣體に近い氣體例へば水素酸素等が之れを溶解する事少なき溶媒(液態)に溶ける場合にも殆んど溶解熱は零である。又化學的に類似して居る二種の液體を混合する場合にも溶解熱は極めて小さい。第16表に於て二種の相似た有機液體の溶解熱の數例を擧げる。

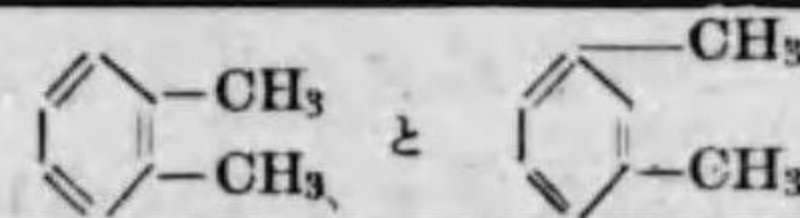
第 16 表
互に相似たる有機液體の溶解熱(15°C~20°C)
C₆H₆ と C₆H₅CH₃

C ₆ H ₆ の分率	溶 解 熱 キロジュール/モル
0.324	-0.0619
0.490	-0.0753
0.500	-0.0791
0.600	-0.0703
0.750	-0.0561
0.857	-0.0360

1). Heat of Solution

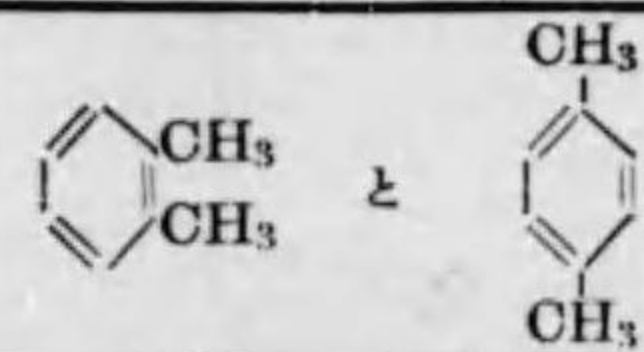
C₆H₅Br と C₆H₅Cl

C ₆ H ₅ Br の分率	キロジュール/モル
0.212	0.0121
0.674	0.0154



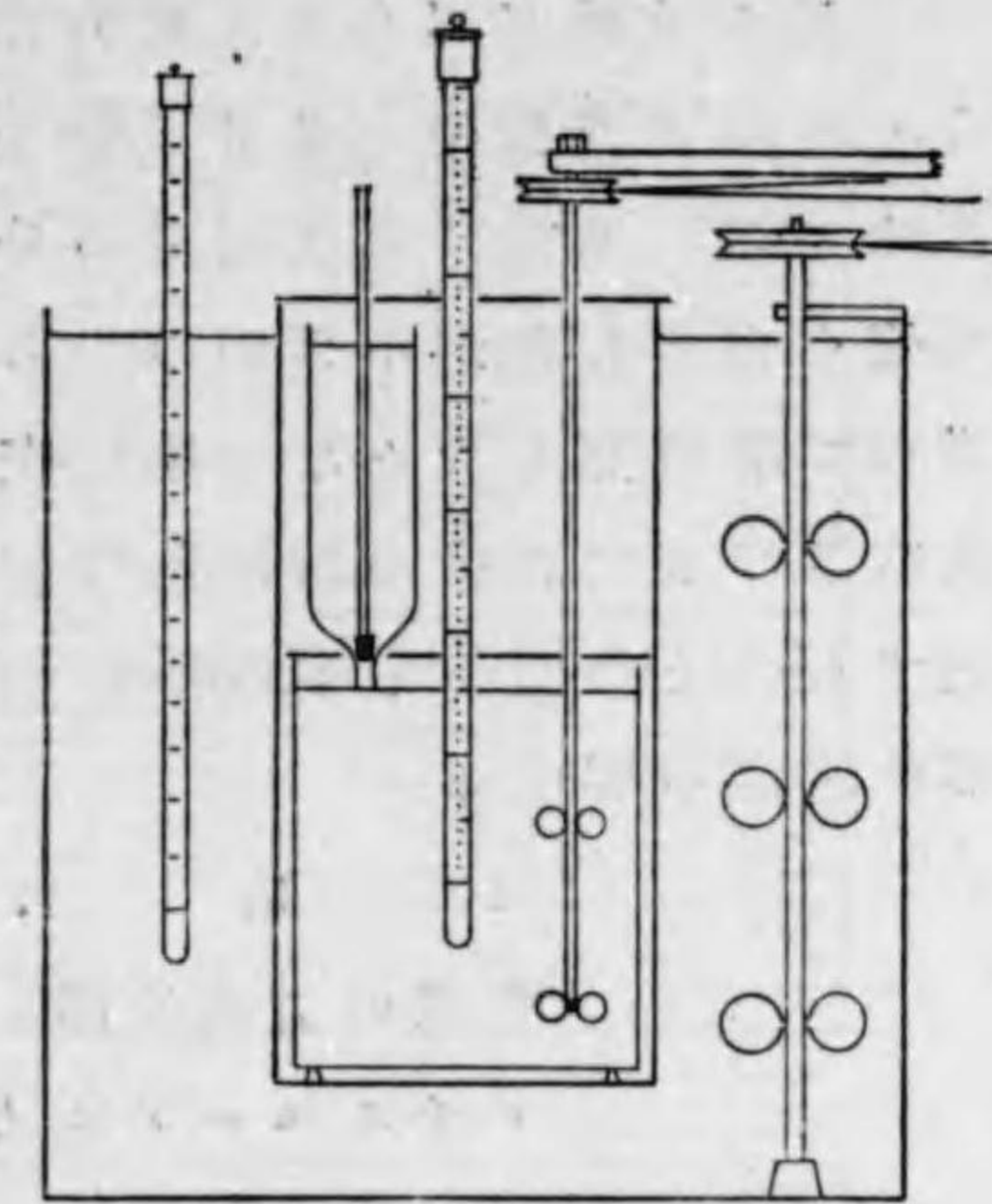
0-キシロールの分率

0.269	0.0092
0.729	0.0067

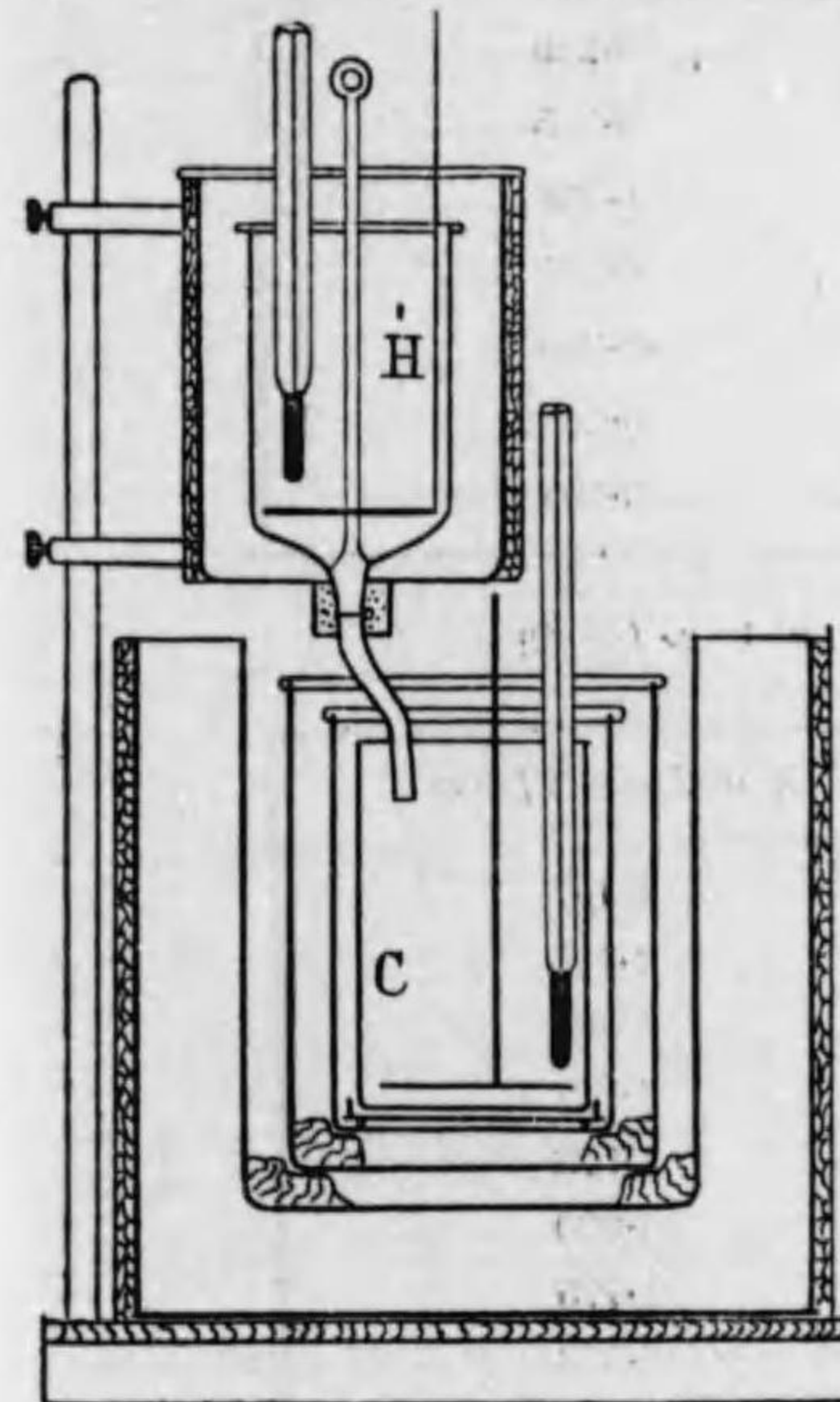


0-キシロールの分率

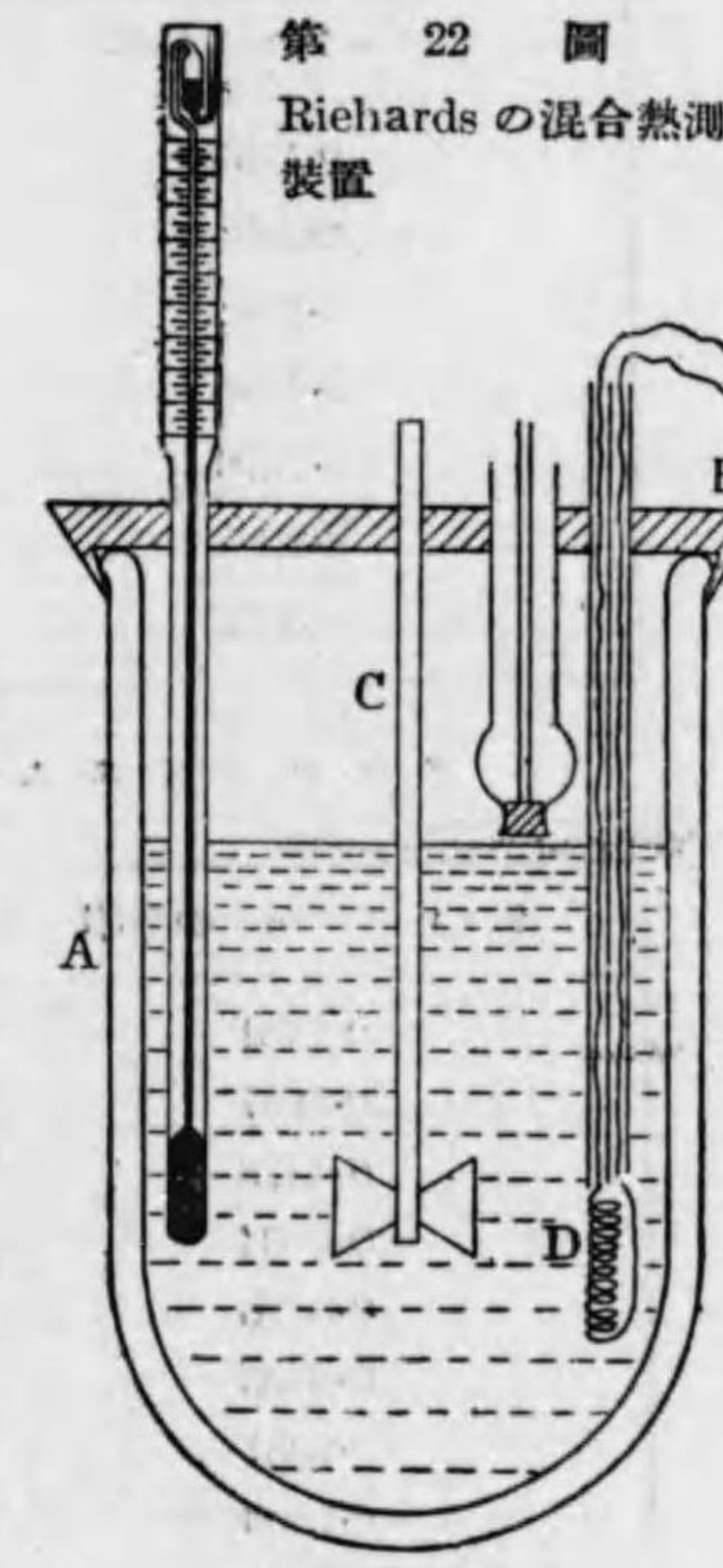
0.319	0.011
0.815	0.004



第 22 圖
Richards の混合熱測定装置



第 21 圖
Berthelot の混合熱測定装置



第 23 圖
電熱混合熱測定装置

二種の液體が混合した場合に溶解熱が小さい事は別々に存在した時と混合後に於て分子間に働く力の差が小さい事を意味する。換言すれば同種の分子間に働く力と異種の分子間に働く力との差が小さいのである。この差が著るしくなるに従つて溶解熱も大となり第17表に示す様な値をとる。第16表及び第17表に於ける溶解熱の値が正であるもの(溶解して熱を出すもの)と負であるもの(溶解して熱を吸収するもの)とがある事は注意を要する。

第 17 表

普通の有機液體の溶解熱の一斑

エチルエーテルとアセトン(25°C)

エーテルの分率	キロジュール/モル
0.1155	0.249
0.2068	0.385
0.2943	0.461
0.4998	0.505
0.7270	0.385
0.8295	0.258
0.9077	0.159

クロロフォルムとアセトン(25°C)

クロロフォルムの分率	キロジュール/モル
0.2481	1.167
0.3967	1.715
0.4578	1.868
0.5004	1.921
0.5476	1.973
0.6486	1.900
0.6981	1.775
0.7558	1.573
0.9808	0.159

アセトアルデヒドとエチルアルコール(25°C)

アセトアルデヒドの分率	キロジュール/モル
0.1621	-1.530
0.2475	-2.750
0.2910	-3.300
0.3422	-3.756
0.4211	-4.131
0.4422	-4.177
0.5114	-4.029
0.5470	-3.085
0.6478	-2.321
0.8110	-1.658

水とエチルアルコール(15.5°C)

水の重量百分率	ジュール/g
10	- 3.229
20	- 5.896
30	- 8.041
40	- 9.296
50	-10.47
60	-10.52
70	- 9.524
80	- 8.658

固体が液體に溶ける場合には一般に液體相互間に於けるよりも著るしい變化が認められる。これは固体結晶の持つ格子エネルギーに歸因するものと考へられる。

一體溶解熱は出來た溶液の濃度如何に由てちがつた値を持つ可きであつて第16表及び第17表に於ては一々物質の濃度を掲げ第18表に於ては溶質1モルに對して多量の純溶媒を用ひ之れを無限稀釋度にうすめた場合を示して居る。無限稀釋度にすると云ふのは、それ以上溶媒を加へても最早熱變化が實際上認められない程度にうすめられて居ると云ふ事である。1モルの物質を無限稀釋度にうすめる時に出す熱を分子溶解積

熱量と云ひ、或る有限の濃度に関する熱を分子溶解分熱と云ひ、或る濃度の溶液に更に溶媒を加へる時の熱を稀釋熱と云ふ。

第 18 表

普通に存在する有機固体の水に於ける溶解熱

(1モルの物質を無限稀釋度とする時に出す)

化 學 式	物 質 名	温度(°C)	キロジュール
CH ₂ O ₂	蟻 酸(固態)	7	-9.83
CH ₄ N ₂ O	尿 素		-15.1
C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	蓚 酸	7	-9.58
C ₂ H ₄ O ₂	醋 酸		-8.91
C ₄ H ₄ O ₄	フ マ ル 酸		-24.7
C ₄ H ₄ O ₄	マ レ イ ン 酸		-18.58
C ₄ H ₆ O ₆	d 酒 石 酸		-14.44
C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	ビ ク リ ン 酸		-29.7
C ₆ H ₆ O ₂	レゾルシン	10	-16.57
C ₆ H ₆ O ₃	ピロガロール		-15.5
C ₆ H ₆ O	石 炭 酸		-10.9
C ₁₀ H ₂₀ O	薄 荷		0
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	蔗 糖	23	-5.52

§24. 稀釋熱 稀釋熱も勿論温度にも濃度にも影響される。mg.の水を水 1000g. に就き Nモルのエチルアルコールを含む溶液 Mg. 中に加へる時、1モルの水に対して出る熱(W)は實驗から

$$W = A - 10^{-3} Bm \text{ (g.Cal}_{20}\text{/モル)}$$

にて與へられ、A, Bの値はmの如何に由て次の如く變化する。但し上式は m=800g. までの實驗式であつて温度は 25°C である。

- 1) Total Molecular Heat of Solution
- 2) Partial (Differential) Molecular Heat of Solution
- 3) Heat of Dilution

N	C ₂ H ₅ OH, M=9611g.	
	A	B
1	2.00	0.51
2	8.80	1.3 ₈
3	21.8 ₆	2.48 ₁
4	40.60	4.45 ₀

尙稀釋熱に対する温度の影響を示す爲めに第19表を掲げる。此表に於ては1モルの物質が25モルの水中に溶解して居る溶液を基とし此の濃度を C=200 と定め、之れに種々の量の水を加へたる場合(例へば更に25モルの水を加へれば C=200 となる)の發熱量を示す。

第 19 表

エチルアルコールの稀釋熱(ジュール)

温度(°C)	C			
	300	200	100	60
0	309	531	702	782
10	293	514	686	753
20	280	493	665	719
30	263	477	648	690

KCl水溶液の稀釋熱(ジュール)

温度(°C)	C				
	300	200	100	60	20
0	-594	-1246	-2095	-2530	-2843
10	-460	-983	-1631	-1944	-2111
20	-355	-753	-1233	-1455	-1505
30	-272	-556	-891	-1003	-974

上記鹽化カリウム水溶液の稀釋熱は相當に大きな熱變化で

ある。尙化學實驗室に於て最も普通に遭遇する硫酸の稀釋熱の如きは極めて著るしい熱變化であつて其數量的關係もよく研究されて居るが此處では其理論的説明を略し、第20表を掲げるに止め、斯くの如き電解質が水に溶けた場合には單なる混合に止らずして諸種の化學變化が起つて居る事を附記する。

第 20 表
硫酸と水との溶解熱

硫酸の分率	1モルの酸に就きての發熱量 (cal)	1モルの溶液に就きての發熱量 (cal)
0.00125	18540	23.2
0.01	17600	176
0.1	15610	1561
0.2	12940	2588
0.3	10710	3213
0.4	8630	3452
0.5	6730	3365
0.6	4870	2932
0.7	3280	2296
0.8	1970	1576
0.9	930	837

第六章 電解質の熱化學

§25. 固態結晶の生成熱 電解質の結晶が出来て来る機作を次の三段に分けて考へる。(1)先づ中性の金屬原子から電子がとれて金屬イオン(陽イオン)となる。(2)次に斯くしてとれた電子が中性の非金屬原子と結合して非金屬イオン(陰イオン)となる。(3)最後に陽イオンと陰イオンとが一定の排列をして結晶格子を作る。固態結晶の生成熱は以上三段の變化に就てのエネルギー變化が組合はされたものである。

有機化合物の生成熱に関しては實驗數値も多く、兎も角もかなりの規則正しさを示して居るのであるが電解質の熱化學は之れに反して實驗數値もまちまちであり、相當に難解な問題が多い。最も簡単な場合としてアルカリ金屬とハロゲンとの化合物——アルカリハロイド——の生成熱の値を第21表に掲げる。

第 21 表

アルカリハロイド結晶生成熱(Cal/モル)

アルカリ金屬(S)+ハロゲン(g)→アルカリハロイド F(s)+W

	F Δ	Cl Δ	Br Δ	I Δ
Li	145.5 } -9.2	97.42 } +0.94	83.73 } +2.60	64.99 } +4.47
Na	136.3 } -2.2	98.361 } +5.9	86.33 } +7.70	69.46 } +9.30
K	134.1 } -0.8	104.3 } +0.7	94.03 } +2.1	78.76 } +2.0
Rb	133.3 } -1.4	105.0 } +1.5	96.1 } +1.4	80.8 } +3.0
Cs	131.9 } -1.4	106.5 } +1.5	97.47 } +1.4	83.75 } +3.0

金屬原子がイオンになる時のエネルギー變化は J. Franck 及び G. Hertz (1916, 1919) が光電現象の研究に於て、中性原子に電子を衝突せしめ、何程の運動のエネルギーを持つ電子が原子

をイオン化せしめるかを實驗し次表の結果を得て居る。

第 22 表
金屬原子のイオン化熱 (Cal/1g. 原子)

金 屬	イオン化熱	金 屬	イオン化熱
Li	123.0	Ca	141.0
Na	117.0	Sr	131.1
K	99.0	Ba	119.0
Rb	95.0	Hg	113.0
Cs	88.6	Zn	91.4
Ag	177.0	Cd	86.3
Mg	173.0		

非金屬原子がイオンになる時のエネルギー變化は第 1 章 §6 第 13 頁に例示した様に陽イオンのイオン化熱と普通に測定されて居る熱化學的測定値とから計算されてあるものもある。(Haber, Born 及び Fajans).

第 23 表
ハロゲンのイオン化熱
 $X + \ominus \rightarrow X' + W$ (Cal/1g. 原子)

	Haber	Born	Fajans
$Cl + \ominus \rightarrow Cl'$	+85	+119	+116
$Br + \ominus \rightarrow Br'$	+84	+84	+87
$I + \ominus \rightarrow I'$	+78	+77	+81

斯く中性原子がイオンになる時のエネルギー變化は先づ知られ得るものとする。そこで M. Born は NaCl 型の正軸系のアルカリハロイドの結晶に就て結晶内のイオンのポテンシャルエネルギーがクーロムの法則による引力とイオン間の距離の -6 乗に比例する斥力と考へ、先づイオン間の距離に従つて分子容を算出し、次でイオンが結晶を組立てるに要するエネルギ

-(格子エネルギー)を次式に依て計算した。

$$U = k \sqrt[3]{\frac{\rho}{m_K + m_A}} \dots \dots \dots (33)$$

ρ は結晶の密度, m_K, m_A は夫々陽イオン, 陰イオンの質量, k は次の如き恒數である。

	Li	他のアルカリ金屬
k	490	545

又 CaF_2 に就ては

$$U = 1514 \sqrt[3]{\frac{\rho}{Ca^{2+} + 2F^-}} \dots \dots \dots (33)'$$

となる。是等の式を用ひて結晶の格子エネルギーを計算したものが第 24 表である。

第 24 表
結晶の格子エネルギー (Cal/Mol)

	U		U		U		U
LiF	231	LiCl	179	LiBr	167	LiI	153
NaF	220	NaCl	182	NaBr	168	NaI	158
KF	210	KCl	163	KBr	155	KI	144
RbF	—	RbCl	144	RbBr	140	RbI	138
CsF	—	CsCl	156	CsBr	150	CsI	141
TlF	—	TlCl	169	TlBr	163	TlI	151
CaF ₂	521	CaCl ₂	411	CaBr ₂	386	CaI ₂	361

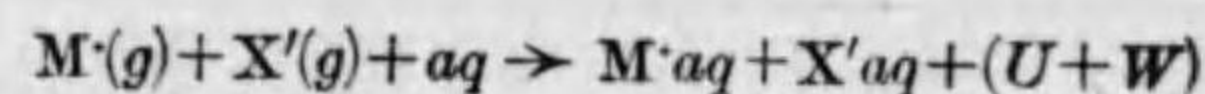
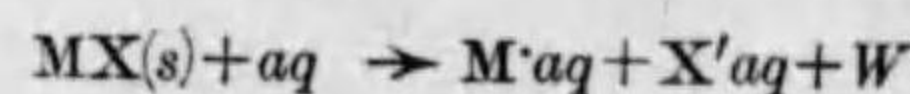
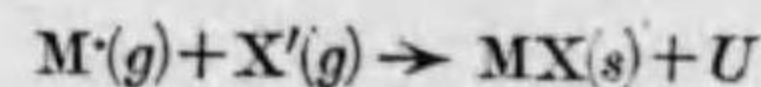
今アルカリ金屬を個々の原子に分離し、分離された原子をイオンにする爲めに要する仕事を Z_M とし、ハロゲン氣體を原子に解離せしめたる上之れをイオンとするに要する仕事を Z_X とすれば第 21 表に掲げた生成熱 W_{MX} と格子エネルギー U_{MX} との間には次の關係がある。

$$W_{MX} = -Z_M - Z_X + U_{MX}$$

此式に依て實際に得られた生成熱の値と、格子エネルギー其他の數値から算出した生成熱の値とを比較する事が出来る。

§ 26. 固態結晶の溶解熱 結晶が水に溶解する場合の溶解に對しては結晶格子を破壊するエネルギー變化、正負兩イオンの引力に抗して起る電氣解離及び出來たイオンと水との水和作用等を考へに入れねばならぬ。

Fajans (1919) は結晶の溶解熱を、(1) 固態結晶が氣態イオンに解離する時のエネルギー變化(格子エネルギー)と、(2) 斯くして出來た氣態イオンが水に溶ける時のエネルギー變化との和と考へ、後者を氣態イオンの水和熱と命名し、次の例に見る如く一方で格子エネルギーの數値を利用し、之れと固態結晶の溶解熱の實測値とを組合せてその値を算出した。



(U+W)をHで表はす事にする。

第 25 表

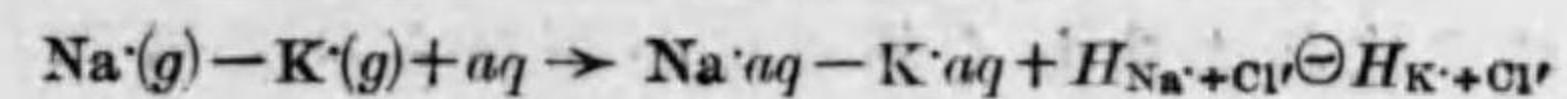
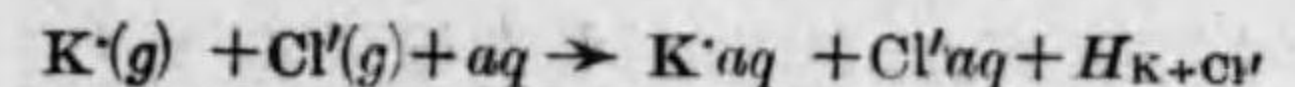
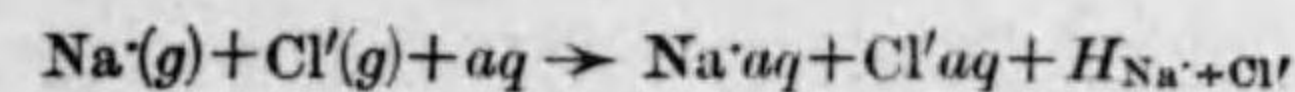
氣態イオンの水和熱 (Cal/Mol)

	(U+W)		(U+W)		(U+W)
LiCl	187	LiBr	178	LiI	168
NaCl	180.5	NaBr	171	NaI	159
KCl	159	KBr	150	KI	139
RbCl	150	—	—	—	—
CsCl	151	—	—	—	—
CaCl ₂	428	CaBr ₂	411	CaI ₂	389
TlCl	159	—	—	—	—

斯くの如きHの値は陽イオンに關する水和熱と陰イオンに關する水和熱との和である可き筈であるから、共通の陰イオン

1) Heat of Hydration of Gaseous Ions

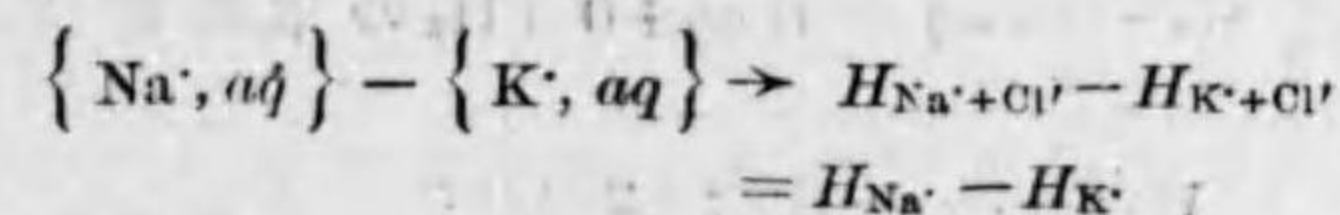
を持つ二種の鹽に就てのHの差は陰イオンの何たるを問はず一定である可きである。例へば NaCl と KCl; NaBr と KBr とに就て次の如く考へられる。



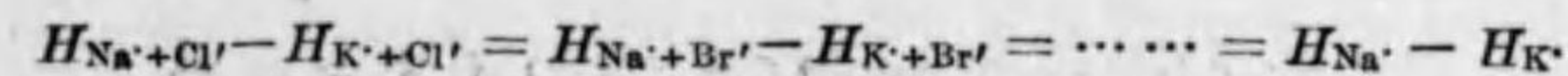
所で一つのイオンの水和現象例へば



を $\{Na', aq\}$ と云ふ記號で表はすとすると上の式は



となり、此値は陰イオンには無關係であつて



の如く一定でなければならぬ。同様に陰イオンに就いても



第26表に就て此式を驗するに大體此式の示す所と一致した結果となる。

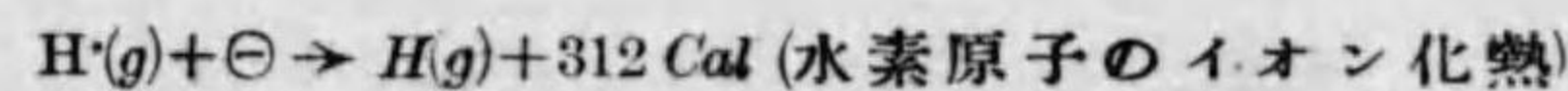
第 26 表

	Cl	Br	I	平均
$H_{Li'} - H_{K'}$	+23	+28	+29	+28
$H_{Na'} - H_{K'}$	+21.5	+21	+21	+21
$H_{Rb'} - H_{K'}$	-9	—	—	-9
$H_{Cs'} - H_{K'}$	-8	—	—	-8
$H_{Tl'} - H_{K'}$	0	—	—	0
$H_{Ca^{2+}} - 2H_{K'}$	+110	+110	+111	+110

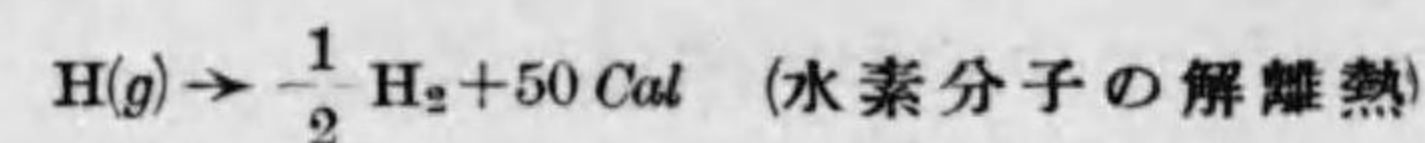
	Li	Na	K	Ca	平均
$H_{Cl'} - H_{Br'}$	+9	+9.5	+9	+8.5	+9
$H_{Cl'} - H_{I'}$	+19	+21.5	+20	+19.5	+20

次に各個の気態イオンの水和熱を知るには各物質の単極電位差の測定を利用する。例へば H_H' 及び H_K は次の如く算出される。

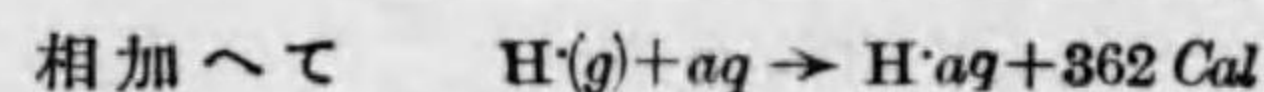
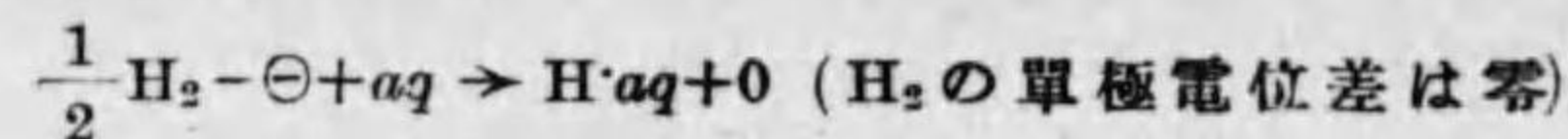
H_H' に就て:



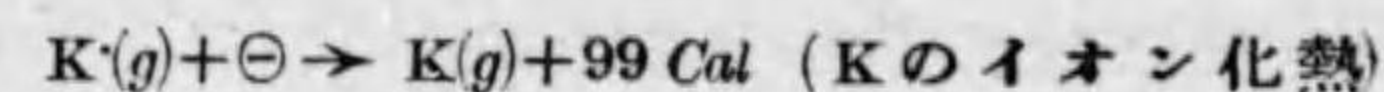
(13頁には之れと少しく異なる値が用ひられて居る)



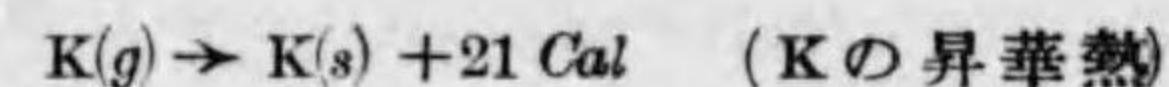
(此値もさまで精密でない)



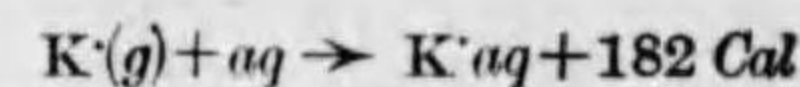
H_K に就て:



(61頁第22表から)



(単極電位差の測定から)



此値が知られたとすれば他の物質の気態イオンの水和熱は第26表を用ひて第27表の如く計算される。

第 27 表

気態イオンの水和熱 (Cal/1g. 原子)

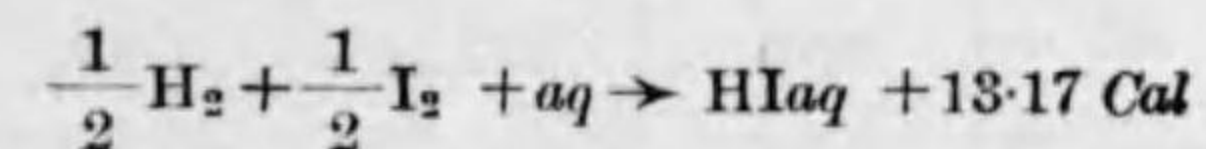
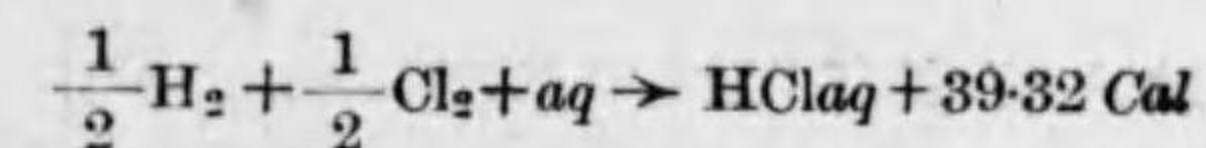
陽イオン	H'	Li'	Na'	K'	Rb'	Cs'	Tl'	Ca''
H	+362	+210	+203	+182	+173	+174	+182	+475
陰イオン	Cl'	Br'	I'					
H	-23	-32	-43					

§27. 熱中和の現象 二種の鹽を別々に充分にうすい溶液として之れを混和しても二種の鹽の間に化學變化が起らず、沈澱等を生じない場合には少しも熱の變化が起らない。此現象を熱中和の現象と云ふ。熱中和の現象は二種の鹽が混合前に於ても混合後に於ても完全に解離して居る場合に於てのみ見らる可きものであつて、解離の不完全な鹽が關係して居る場合には認め得る程度の熱變化が起る。例へば

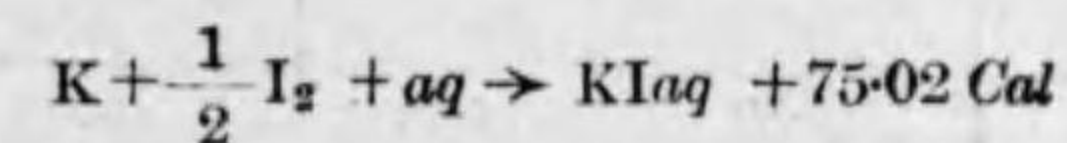
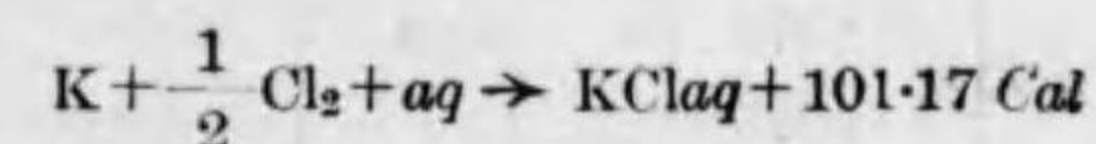
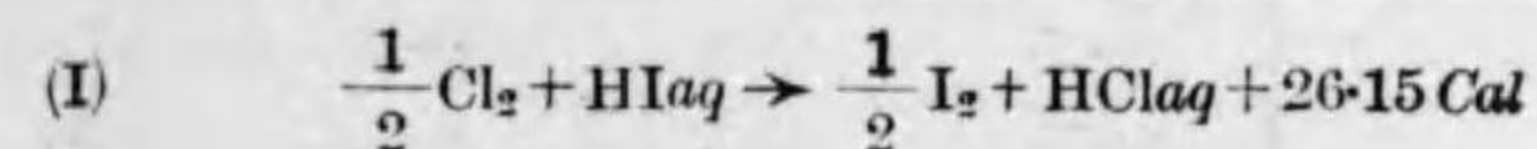


なる變化が相當な濃度に於て起る時かなりの熱が発生せられる。

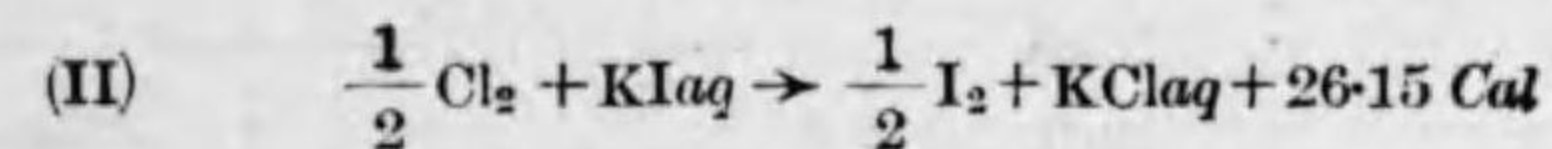
又共通イオンを有する二種の鹽の溶液の生成熱は共通でないイオンの如何による事で、共通イオンは何であつても同じ事である。例へば HCl と HI とは H' を共通にもち、KCl と KI とは K' を共通にして居る。所で HCl aq と HI aq との生成熱の差は KCl aq と KI aq との生成熱の差に等しい事次に示す如くである。



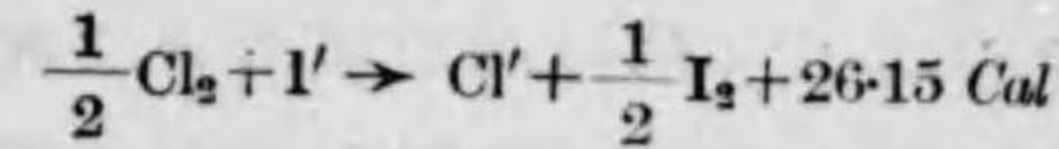
(-)



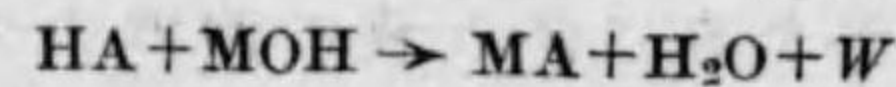
(-)



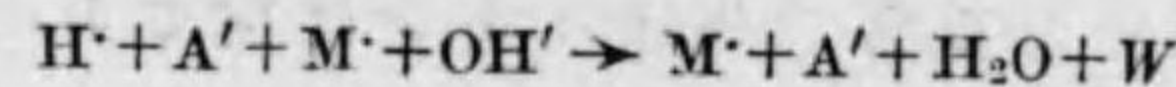
是等の場合に於ては HCl_{aq}, HI_{aq}, KCl_{aq}, KI_{aq} 等が完全に解離して居る事を意味するものであつて上の I 及び II の反應は畢竟次の變化を示す。



§28. 中和熱 強酸と強鹽基との中和の場合には酸と鹽基との如何に係らず常溫に於て常に 13.7 Cal 程の中和熱を出す。此事實は Arrhenius が電氣解離説を唱へる以前から Julius Thomsen によつて詳しく述べられた事であるが電氣解離説を眞なりとし、強酸、強鹽基は共に完全に解離して居り、水は殆んど解離して居ないとすれば一鹽基酸と一酸鹽基との中和の式



は



又は



となり、中和熱 W が 13.7 Cal なる事は H' と OH' とからの水の生成熱が 13.7 Cal なる事を意味する。

第 28 表

強酸と強鹽基との中和熱 (Cal; 18°C)

鹽 基 \ 酸	HCl	HNO ₃	HBr	HI
LiOH	13.85	—	—	—
NaOH	13.75	13.68	13.75	13.68
KOH	13.75	13.77	13.7	13.7
TiOH	13.76	13.69	—	—
$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$	13.95	13.9	—	—
$\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{OH})_2$	13.82	13.9	—	—
$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2$	13.89	14.13	—	—
$\frac{1}{2}\text{Mg}(\text{OH})_2$	13.85	13.76	—	—
$\frac{1}{2}\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	13.65	—	—	—
(C ₂ H ₅) ₃ SOH	13.72	—	—	—
N(CH ₃) ₃ OH	13.74	—	—	—

上記の中和熱は室溫附近の溫度に依て次の如く變化する。

$$W = 14.70 - 0.050t \dots\dots\dots (36)$$

又中和熱と濃度との關係は Matthews 及び Germann によれば次の如きものである。

酸及び NaOH の濃度	HCl	HSO ₂	H ₂ SO ₄
$\frac{1}{4}n$	13.54	13.55	15.36
$\frac{1}{2}n$	—	13.65	15.89
1n	13.79	13.61	15.67
2n	13.92	13.64	15.81

弱酸と強鹽基との中和又は強酸と弱鹽基との中和の場合には強酸と強鹽基との中和熱 13.7 Cal からかなり離れた値を示す。

第 29 表

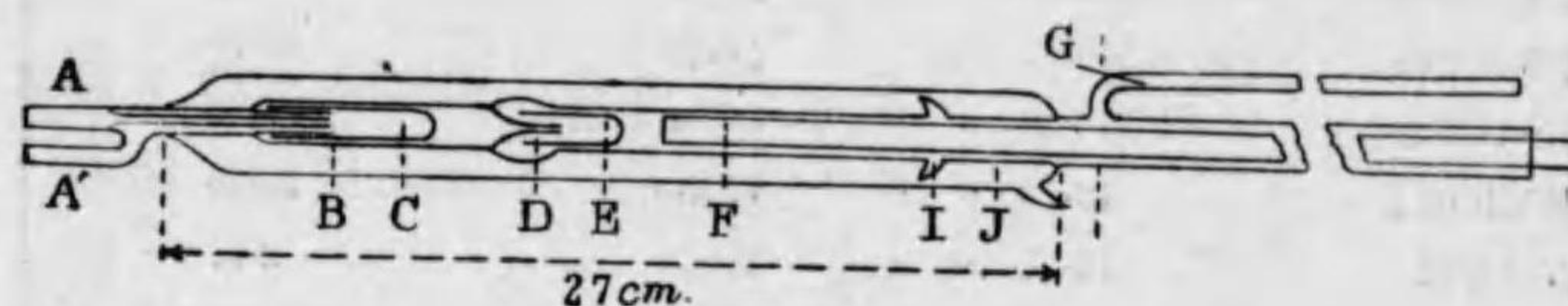
弱 鹽 基	HCl	弱 酸	NaOH
$\frac{1}{2}\text{Mn}(\text{OH})_2$	11.48 Cal	HF	16.27 Cal
$\frac{1}{2}\text{Ni}(\text{OH})_2$	11.20 "	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	15.74 "
$\frac{1}{2}\text{Co}(\text{OH})_2$	10.57 "	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}$	7.74 "
$\frac{1}{2}\text{Fe}(\text{OH})_2$	10.69 "	CH ₃ COOH	13.39 "
$\frac{1}{2}\text{Cd}(\text{OH})_2$	10.14 "	HNO ₂	10.25 "
NH ₄ OH	12.27 "	HCN	2.77 "
N(CH ₃) ₃ OH	13.11 "	$\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4$	14.83 "
NH ₃ (OH)OH	9.26 "	Cl ₂ CHCOOH	14.83 "

弱電解質と強電解質との中和の場合には H' と OH' とから水が出来ゝる反應の外に弱電解質の解離が起るのであつて、此際の解離熱は正なるものもあり、又負なるものもあるが爲め中和熱の値が 13.7 よりも大となり或は小となるのである。次に二三の物質の解離熱の値を掲げる。

第 30 表
弱電解質の解離熱 (Cal)

物 質	温 度 (°C)	濃 度 (Mol/L)	解 離 熱
HF	18-20	3.6	+ 2.57
H ₂ SO ₄	20	3.6	+ 2.30
CH ₃ COOH	18-20	7.0	- 0.60
HCN	18-20	3.6	-11.03
NH ₄ OH	18	?	- 1.53

中和熱の測定は第2章§8に記述した様な簡単な装置を以ても測定し得るが精密な数値を得る爲めには色々な特別な熱量計を用ふる。第24圖は Keyes, Gillespie 及び箕作博士が中和熱測定に用ひた連続流動熱量計である。全部バイレットス硝子で出来て居り、A及びA'から別々に入つて来た酸と鹽基とは順次B, C, D, Eにてよく混和されGから流出する。Jは熱の放散を防ぐ目的の爲めの真空外套管であつて、Iは硝子の破壊を避ける爲のユトリである。Fに寒暖計の水銀溜の部を差し込む。

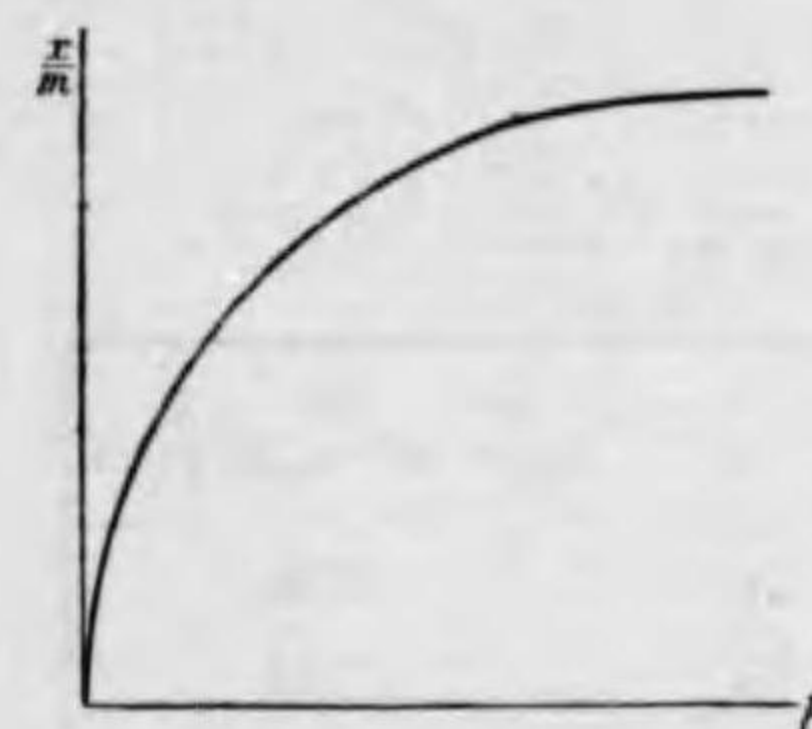


第 24 圖

第七章 吸 着 熱

§ 29. 固態面に於ける氣體の吸着熱 一般に吸着は温度が下降する時進行する現象であるから Le Chatelier の原理に依て發熱を伴ふ現象である。

固態面に氣體が吸着されるものとして、最初固態面上の氣體の壓を零として置き(眞空にして置き)、次で充分氣體を吸着させて一定の壓に達したとする。此際起る熱變化は恰も溶液の場合の溶解積熱(§23)に相當するものであつて吸着積熱¹⁾と稱せられる。始めと終りとは途中の有限の壓の場合には吸着分熱²⁾が測られる。



第 25 圖

mg. の固體に x c.c. の氣體が吸着されるものとし、 $\frac{x}{m}$ を縦軸に、壓 p を横軸にとると普通第25圖の様な圖が出来る。此圖の曲線の内で p が比較的大なる部分をとれば p が變化しても $\frac{x}{m}$ は殆んど變化しない。此部分に於ける吸着熱を恒量吸着熱³⁾と云ふ。これは液體の蒸發熱に

對す可きものである。又原點近くに於て $\frac{x}{m}$ は著るしく變化するに對して p は殆んど變化しない。此部分に於ける吸着熱を恒壓吸着熱⁴⁾と呼ぶ。夫々意味の異なるものである。

A. Titoff (1910) は氷熱量計を用ひて木炭に於ける窒素の吸着分熱を測り次の數字を得て居る。壓の最も小なる場合に對する q の値を除外して其平均値を出すと $q=0.203$ となる。尙同

- 1) Integral Heat of Adsorption 2) Partial Heat of Adsorption
3) Heat of Isosteric Adsorption 4) Heat of Isobaric Adsorption

氏は CO_2 , NH_3 に就ても同様の實驗を行つて居る。

第 31 表

木炭に於ける N_2 の吸着分熱

壓 (p)	吸着量 ($\frac{cc}{mg}$)	q (1 c.c. 吸着氣體に對する $g. cal.$)
1.02	0.259	0.373
9.08	2.241	0.205
17.73	4.198	0.182
34.35	7.297	0.211
53.12	10.127	0.203
74.74	13.065	0.213

平均 0.203

以上は 0°C に於ける測定値であるが其後 Magnus 及び Brancr (1926) は大體三種の溫度(17°C , 27°C , 37°C) に於て豫め真空中に保つた木炭の炭酸瓦斯吸着熱を測定した。

第 32 表

木炭に於ける CO_2 の吸着熱

溫度($^\circ\text{C}$)	壓($m. m.$)(p)	吸着された氣體の體積 (A) (c. c.)	$\frac{A}{p}$	發 熱 量 (CO_2 1 モルに對する)
18.8) 平均	140	413.9	2.91	7795
16.3) $\div 17$	417	751.1	1.79	7514
27.3	444	645.9	1.45	7440
37.7) 平均	194	334.6	1.72	7662
36.8) 37	486	570.1	1.17	7328

此場合に CO_2 がヘンリーの法則に従ふならば同一溫度に於ける A/p の値は一定でなければならぬが實際にはさうでない。此表に擧げてない實驗結果をも併せて吸着熱が壓に依て如何に影響されるかの表(第33表)を作つて見ると溫度の如何に係らず、壓が小となる時吸着熱が大となつて居る。

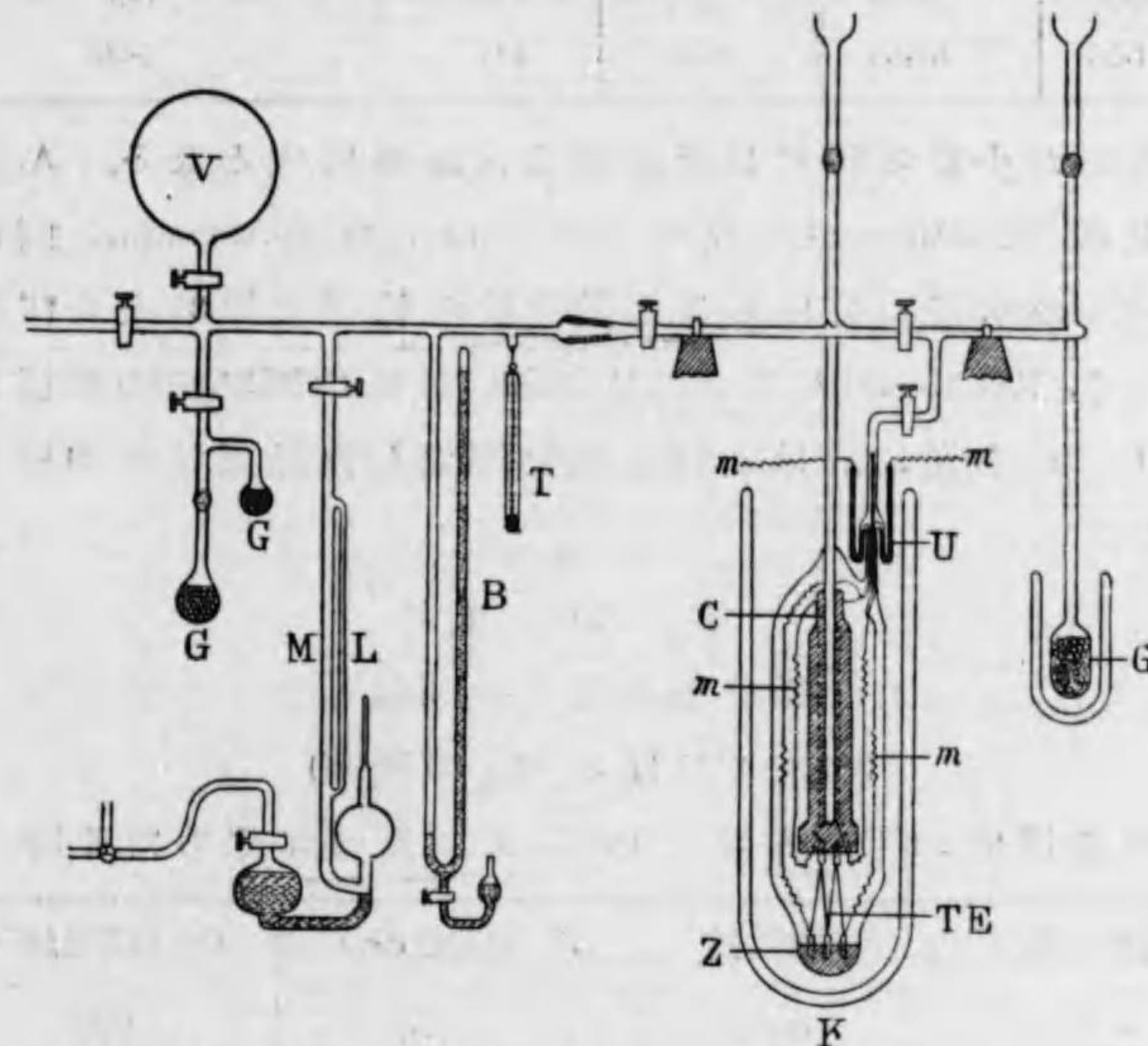
第26圖中 V は瓦斯溜, G は凡て真空用活性炭素, ML 及び B は氣壓計, K は熱量計, C は銅にてその内に吸着媒を入れる。TE は

第 33 表

吸着熱と壓との關係

(木炭に於ける CO_2 の吸着)

p (m.m.)	17°C に於ける W	27°C に於ける W	30°C に於ける W	$\Delta W/\Delta t$
194	7740	—	7662	3.90
417	7514	—	7407	5.35
444	7487	7440	7376	5.55



第 26 圖

Magnus の吸着測定裝置

熱電堆(Fe-コンスタンタン), Z は Wood 合金, m は電熱線である。

吸着熱と壓との關係は已に 1883 年に Chappuis が NH_3 を海泡石 (Meerschaum) に吸着させた實驗があつて壓が大となれば吸着熱が小となる事を示して居る。

第 34 表
吸着熱と壓との關係

(0°C に於ける海泡石面の NH₃ の吸着)

壓 (cm.)		吸着量 (c.c./g)		吸着熱 (Cal/Mol)
吸着前	吸着後	吸着前	吸着後	
0	0	0	24.2	20.50
0.	0.5	24.2	48.3	12.70
0.5	3.71	48.3	72.3	11.30
2.93	21.50	72.3	95.3	8.97
21.50	57.56	95.3	117	7.60

更に壓が小なる時には吸着熱は尙急激に大となる。A. Magnus 及び W. Kälberer (1927) の 0.0765 m.m. 乃至 500 m.m. 間に行つた CO₂ の木炭に於ける吸着熱實驗の結果は第35表及び第27圖の如く、F.G. Keyes 及び M.J. Marshall が第13圖(31頁)の装置を用ひて O₂ の木炭に於ける吸着熱を測定した結果は第28圖に示される。

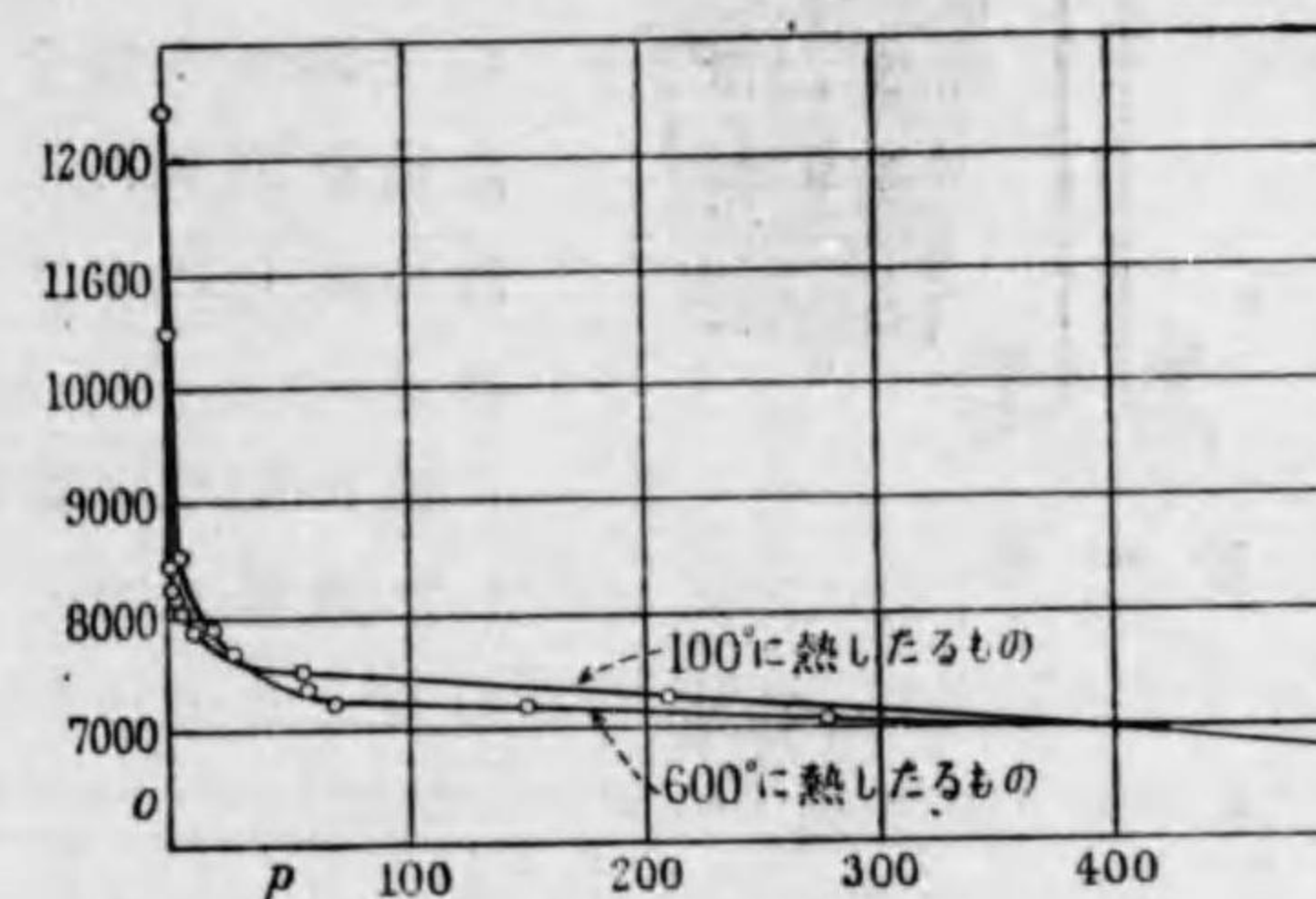
第 35 表
吸着熱と壓との關係
(木炭に於ける CO₂ の吸着)

吸着溫度: 0°C; 木炭を 100°C にて眞空に保ちたる時

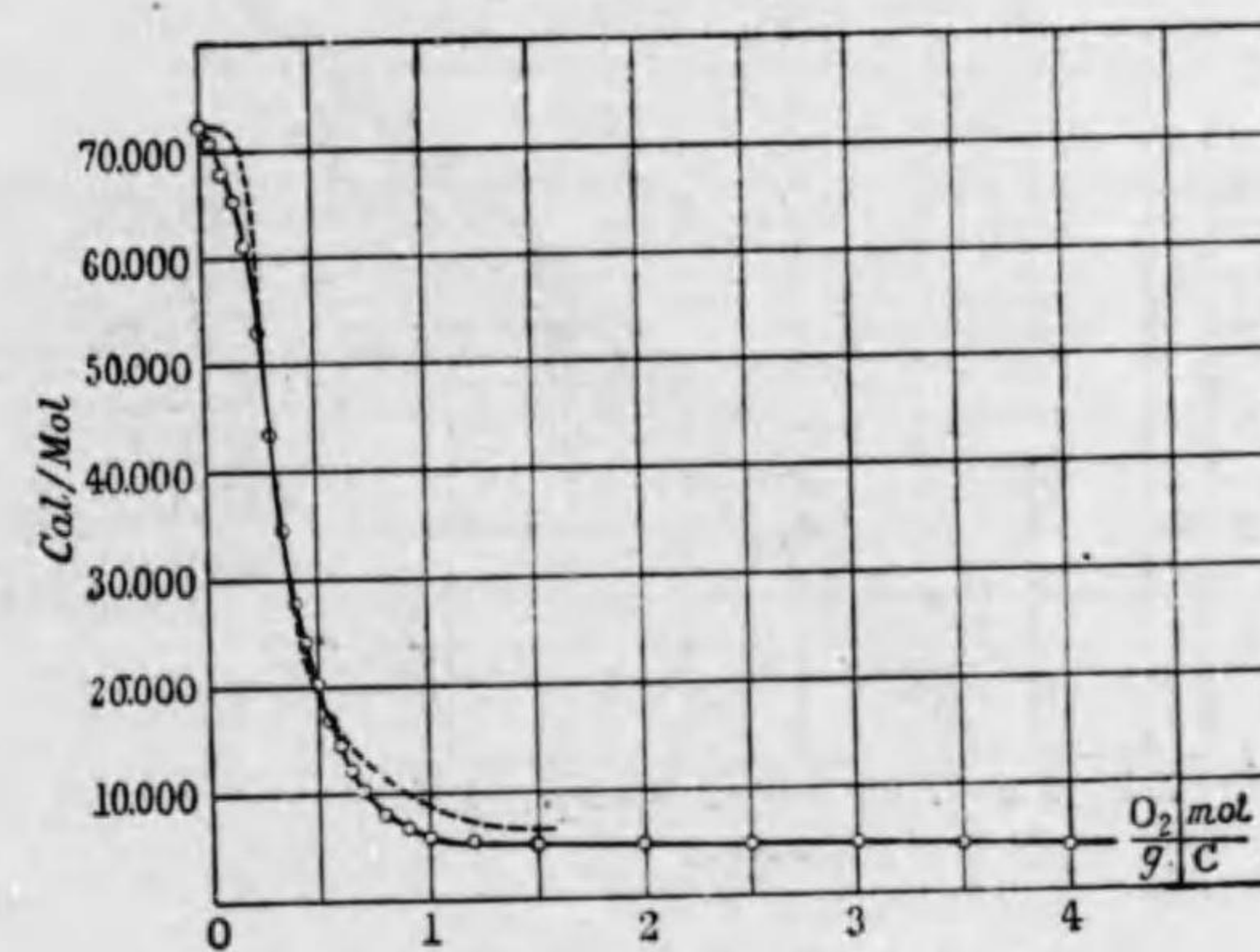
p' (最初の壓)	p (吸着後の壓)	A (吸着量 c.c.)	Q (吸着熱/モル)
0	0.92	77.7	8467
0	2.00	155.9	8247
0	3.54	236.7	8184
0	6.90	409.7	8091
0	10.00	542.5	7917
0	56.40	1571.2	7506
0	211.10	2902.0	7283
0	505.70	3927.3	6739

吸着溫度: 0°C; 木炭を 600°C にて眞空に保ちたる時

p' (最初の壓)	p (吸着後の壓)	A (吸着量 c.c.)	Q (吸着熱/モル)
0	0.0765	27.7	12462
0	0.484	88.5	10496
0	18.30	930.3	7910
0	150.30	2938.3	7194
0	278.80	3717.0	7062
0	521.10	4543.0	7006

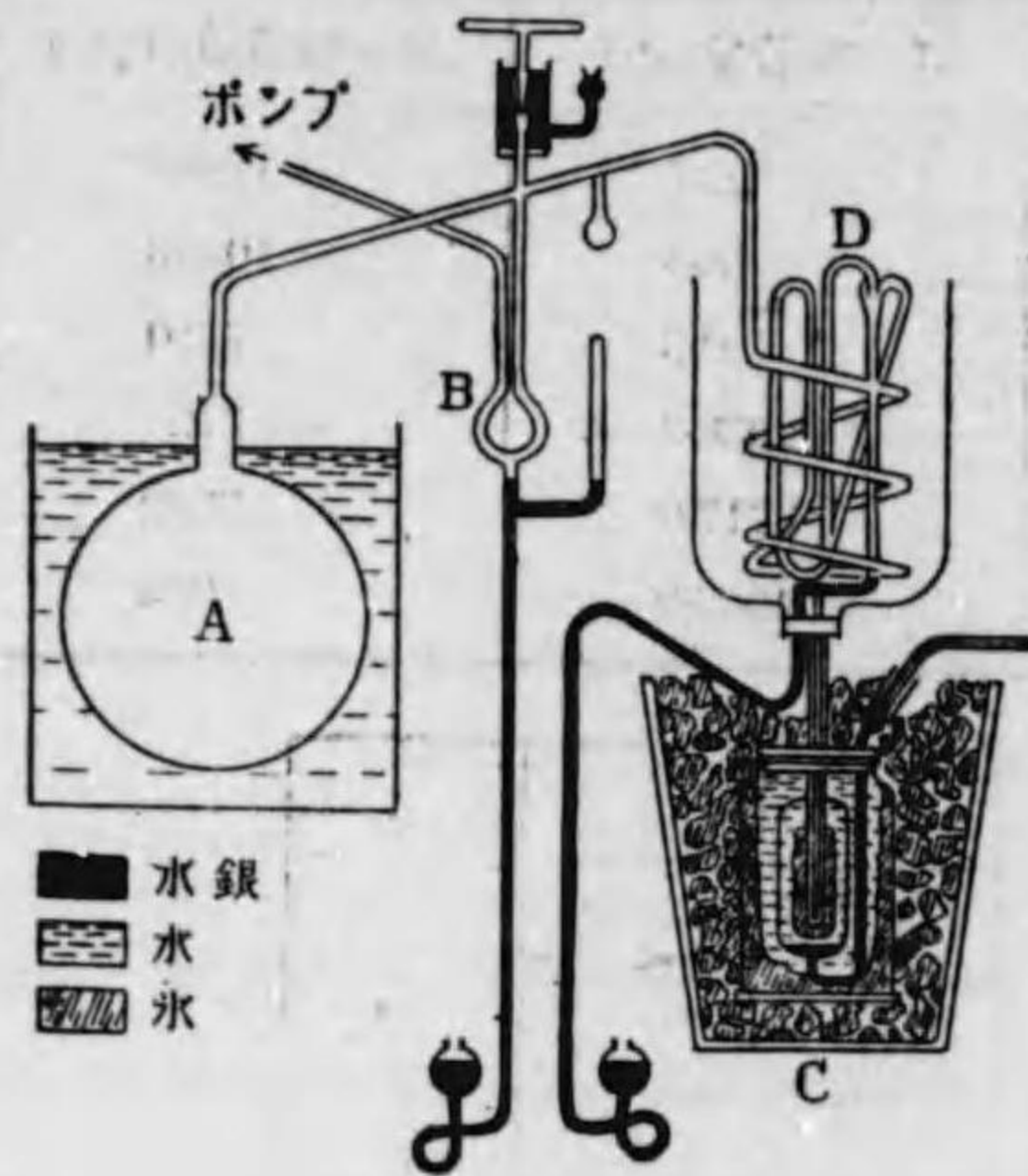


第 27 圖



第 28 圖

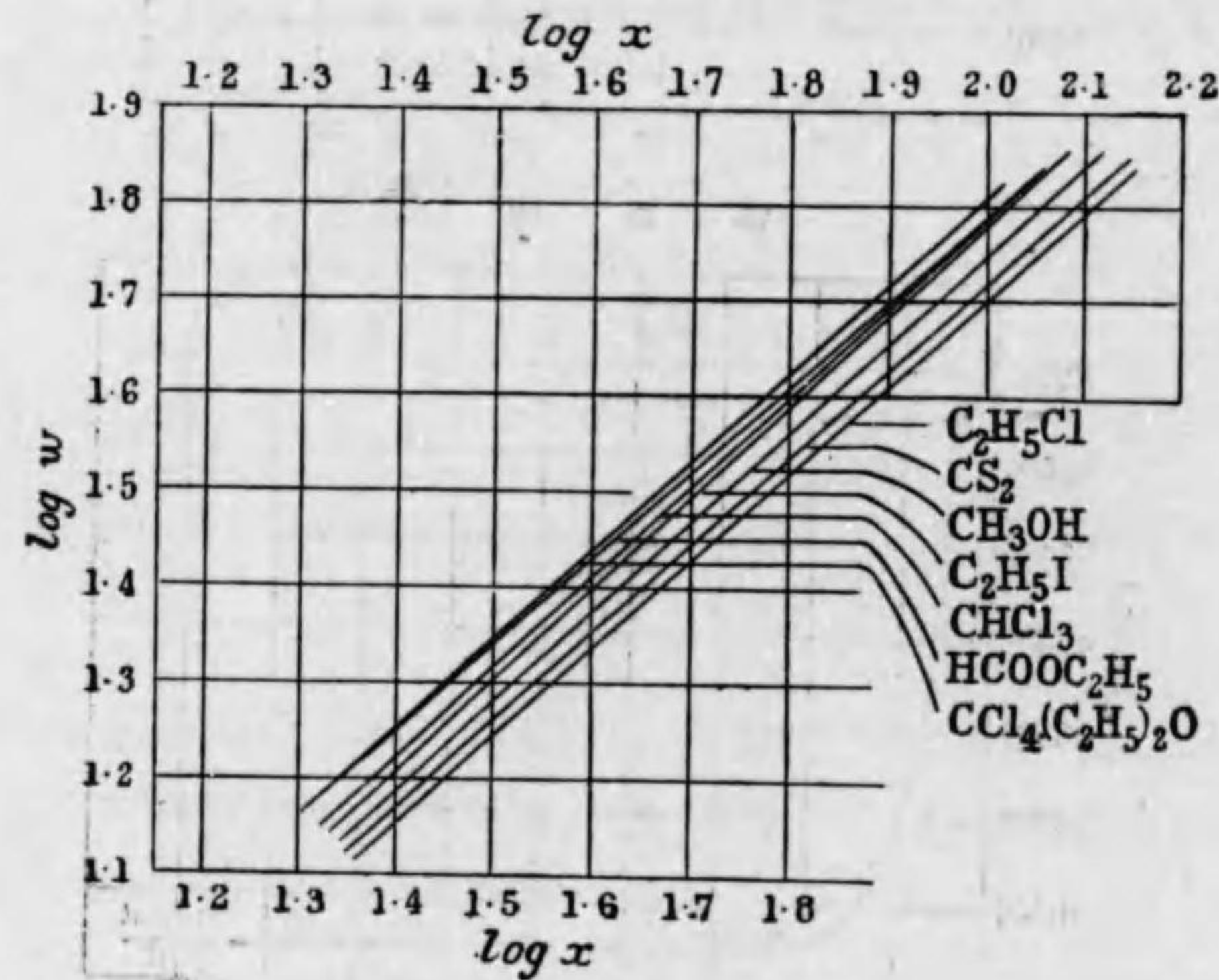
A. B. Lamb 及び A. S. Coolidge (1920) は第 29 圖の装置を使つて CCl_4 ,



第 29 圖

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, CHCl_3 , HCOOC_2H_5 , CS_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等の活性炭素に於ける吸着熱を 0°C にて測定した。圖中 A は蒸氣貯藏器, B は壓力計, C は氷熱量計, D はその下部の水銀を上下して蒸氣を適量だけ氷熱量計内へ送り込むヴァルブである。

豫め完全に氣體を除去した炭素の 1g. に吸着さ



第 30 圖

れた氣體の體積を 0°C , 1 氣壓に換算したるものを W にて表し, その吸着に對する熱を W にて表す時次の關係がある。

$$\log W = a + b \log x$$

或は $W = mx^n$ (37)

$m = 10^a$, $n = b$ である。

例へば CH_3OH に對する値は次の如く

$$W = 0.742 x^{0.938}$$

なる式でよく表される。

W (發熱量)	x (吸着蒸氣の體積)
13.39	21.67
27.64	47.42
42.76	75.27
57.42	103.27
70.08	127.40

第 36 表

蒸氣の吸着熱 (g. Cal/c.c.)

	n	m	W
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0.915	0.7385	12.0
CS_2	0.9205	0.7525	12.5
CH_3OH	0.9 8	0.742	13.1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	0.900	0.900	13.9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	0.956	0.777	14.0
CHCl_3	0.935	0.8285	14.5
HCOOC_2H_5	0.9075	0.944	14.5
C_6H_6	0.959	0.774	14.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.928	0.871	15.0
CCl_4	0.930	0.893	15.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	0.9215	0.917	15.5

第 36 表に於ける n の値は孰れも 1 に近い値を持つが前掲 Chappuis の NH_3 の吸着に此種の關係を用ふると $W = 2.23x^{0.695}$ となり, n はさまざまに 1 に近くない。

§ 30. 吸着熱と温度との關係 Clausius-Clapeyron 式を

吸着現象に應用して見る。

$$w = T \frac{dp}{dT} (V - v)$$

w は吸着分熱, V は氣相に於ける吸着されて居ない氣體の 1g. モルの體積, v は固態面に吸着された氣體の 1g. モルの體積である。v を V に對して閉却し, 且氣相に於ては理想氣體の法則が成立するとすれば

$$w = TV \frac{dp}{dT} = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} \dots\dots\dots (38)$$

$\frac{dp}{dT}$ の値が實驗的に得られて居る場合には上式で w と T との關係が知られる。或は又次の如く $\frac{dp}{dT}$ の値を算出する事も出来る。若し Freundlich の吸着恒溫式が當てはまるとすれば

$$v = v_0 p^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (39)$$

v_0 は $p=1$ の時の v の値である。此式を變形して

$$\ln \frac{v}{v_0} = \frac{1}{n} \ln p$$

之れを T に對して微分すれば

$$\frac{d \ln \frac{v}{v_0}}{dT} = \frac{d \left(\frac{1}{n} \right)}{dT} \ln p + \frac{1}{np} \frac{dp}{dT}$$
$$\frac{dp}{dT} = pn \left(\frac{d \ln \frac{v}{v_0}}{dT} - n \ln + \frac{v}{v_0} \frac{d \left(\frac{1}{n} \right)}{dT} \right) \dots\dots (40)$$

恒量吸着の場合ならば

$$v = \text{一定}$$

或は $\frac{dv}{dT} = 0$

或は $\frac{d \ln v}{dT} = 0$

従つて(40)式は

$$\frac{dp}{dT} = -pn \left(\frac{d \ln v_0}{dT} + n \ln \frac{v}{v_0} \frac{d \left(\frac{1}{n} \right)}{dT} \right) \dots\dots (41)$$

之れを(38)式に代入して

$$w = -RT^2 n \left(\frac{d \ln v_0}{dT} + n \ln \frac{v}{v_0} \frac{d \left(\frac{1}{n} \right)}{dT} \right)$$

吸着積熱は $v=0$ から $v=v$ までの間の W の値を積分してその平均をとつたものである。

$$W = \frac{1}{v} \int_0^v w dv = -nRT^2 \left\{ \frac{d \ln v_0}{dT} + n \left(\ln \frac{v}{v_0} - 1 \right) \frac{d \left(\frac{1}{n} \right)}{dT} \right\} \dots\dots (42)$$

此式と第32表の Magnus の實驗結果とを比較するに必ずしも一致して居ない。

そこで Eucken は吸着に関する新説を唱へヘンリーの法則が成立する所では吸着熱は溫度に無關係であるとし次式を提出した

$$W = RC \dots\dots\dots (43)$$

C は各種の氣體に特有な恒數である。

又 Lorenz-Landé の吸着説によると

$$W = RC - RT \dots\dots\dots (44)$$

となり溫度が上れば吸着熱は小さくなる。第32表に於ける 17°C 及び 37°C に於ける W の値を $p=0$ に外挿して(43)式及び(44)式に於ける C の値を比較すると次の様になる。

溫 度	17°C	37°C	
$W_{p=0}$	7937	7884	差
$C_{(43)}$	4289	4282	7
$C_{(44)}$	3999	3972	27

即ち(44)式の方が(43)式よりも事實に近い事を示して居る。
 尙吸着熱に關して F. Goldmann 及び M. Polányi(1928) の木炭に於ける C₂H₅Cl, (C₂H₅)₂O, C₆H₁₂ 及び CS₂ の吸着の研究, M. Polányi 及び W. Welke (1928) の木炭に於ける SO₂ の吸着研究などが續々として發表される。

液體の沸點に於ける分子蒸發熱 (L) と沸點 (T_s) との間に Trouton の法則

$$\frac{L}{T_s} \approx 22 \dots\dots\dots(45)$$

が認められて居るのに似て氣體の吸着熱 (W) とその氣體の沸點 (T_s) との間に大體次の關係がある。

$$\frac{W}{\sqrt{T_s}} \approx \text{一定}$$

第 37 表

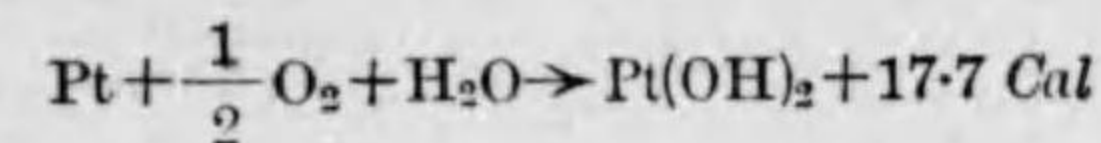
氣 體	W	T _s	W/√T _s	L
He	615	4	305	24
H ₂	2500	20.4	550	220
N ₂	4400	77.3	505	1371
A	4200	87.2	450	1500
CO	4800	83.1	530	1400
CH ₄	5500	111.7	520	—
CO ₂	7500	194.1	540	3000
NH ₃	8700	240	560	—
H ₂ O	12400	373	700	10000

此表に於て見る如く吸着熱は常に蒸發熱よりも大であつて、其間に密接な關係がある事が覗はれる。氣體が固體に吸着される現象は少くとも氣體が液化され、更に壓縮されるエネルギー變化を包含して居るものと考へられる。其上更に化學變化を起して居る場合も多いのであらふ。

§ 31. 金屬面に於ける氣體の吸着 上記の如き化學變

化が吸着に參與して居ると考へられる例は金屬面に於ける氣體の吸着の研究に於ても見出される。

Mond, Ramsay 及び Shields (1898) は白金黒面に酸素を吸着させる時酸素 1 モルに對して 17.6 Cal の發熱を示す。所が水酸化白金の生成熱が Thomsen によると 17.7 Cal であるので此吸着熱は化合に由るものであらふと稱して居る。



Beebe 及び Taylor は Ni 粉に水素を吸着させる時 14.3 乃至 20.6 Cal の吸着熱を示し、吸着しにくい粉末に對する吸着熱の方が大きい。壓を 0 乃至 700 m.m. まで變化させて吸着分熱を測るに常に一定の熱變化を見る點から見て此吸着は化合であらふと云つて居る。此場合には水素が原子状態になつて Ni 中に溶解して居ると考ふ可き實驗もある。

酸性白土が濕氣を吸着する場合の如きは明かに化合が伴つて居ると信じられる。

§ 32. 浸潤熱 固態面が液態面と接する時起る熱變化を浸潤熱と云ふ。これはその溫度に於て飽和壓の下にある氣體が固態面に吸着される場合の吸着熱と同一である。浸潤熱は正なる事も亦負なる事もあるらしい。

Schwalbe (1905) によると含水珪酸の浸潤熱は 4°C 以上では負であつて、4°C 以下では正であると云ふ。

銅の面に蓖麻子油の如き油が浸潤したる時も僅かの熱變化がある。尙興味ある事は寒暖計の水銀溜の部分に乾燥した綿で包んで同溫度の水の中に入れる時寒暖計の溫度は 8 乃至 10°C

1) Heat of Wetting

第 38 表

浸潤熱 (g. Cal)(12~13°C の實驗値)

100°C には乾燥したる物質 1g. が全完に潤ほされる時出す熱

液 體	物 質	粘 土	無 水 珪 酸	澱 粉	砂 糖 炭
H ₂ O		52.7	64.0	85.4	16.3
C ₂ H ₅ OH		45.2	61.5	20.5	28.9
CH ₃ COOH		38.9	56.5	12.8—16.7	25.1
CH ₃ COCH ₃		33.5	56.5	8.4	15.1
CHCl ₃		37.7	33.5	8.4	9.6
C ₆ H ₆		24.3	33.9	5.0	17.6
CS ₂		7.1	15.1	2.1	16.7

昇ると云ふ。筆者は乾燥した素焼器の中に水を入れると水温が昇る事實を認めた。

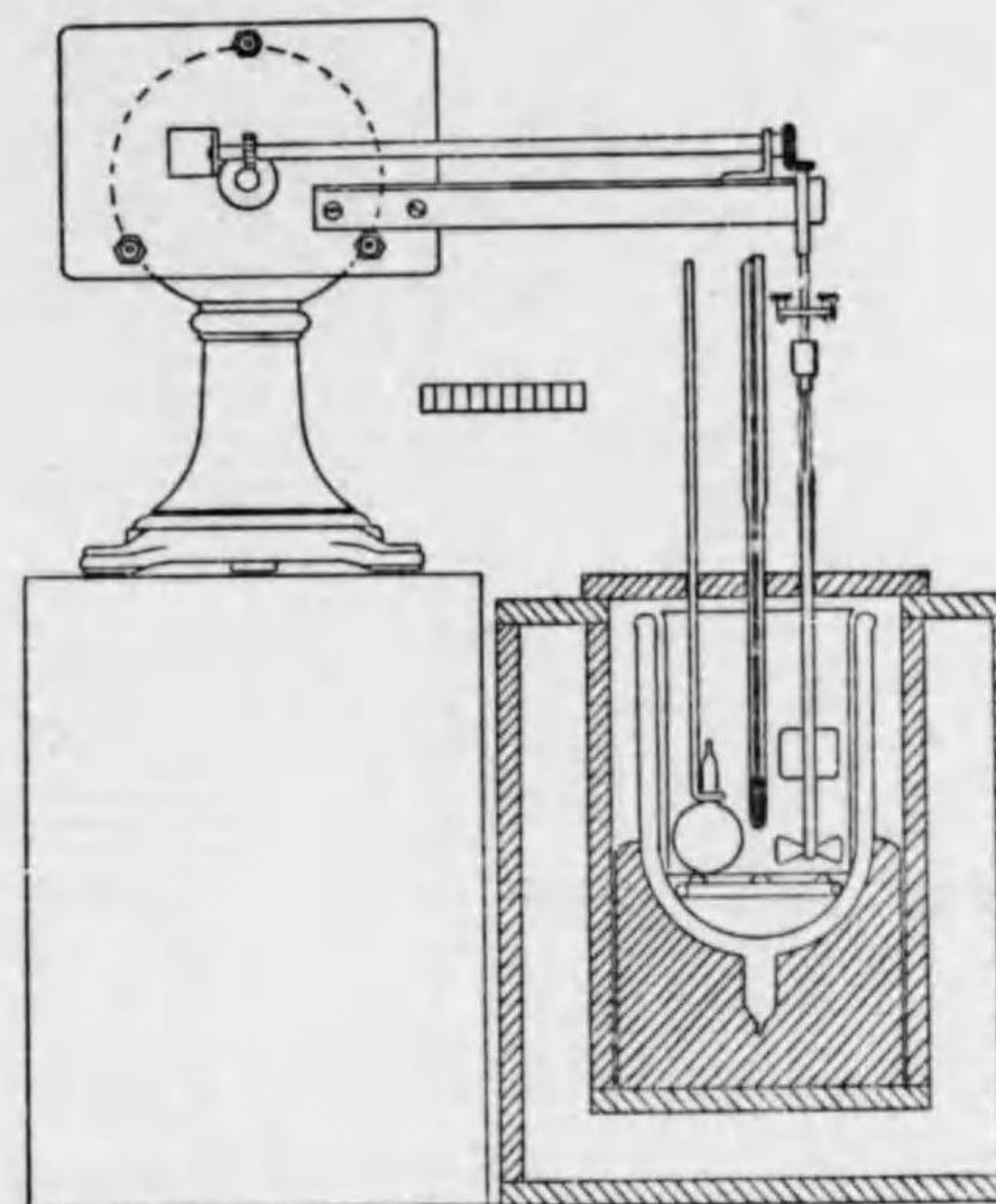
§ 33. 凝結熱及び解膠熱 膠液が凝結する時の熱變化を凝結熱と云ひ、その反對の現象に伴ふ熱變化を解膠熱と云ふ。液態又は固態の多數粒子の集團と膠狀に分散されたものとの間の變轉に伴ふエネルギー變化に過ぎない。若し膠液を眞の溶液と看做し得るならば凝結熱及び解膠熱は夫々沈澱熱及び溶解熱に相當する。

H. R. Kruyt 及び Jac. van der Spek (1919) は第39圖の如き装置を用ひて KAl(SO₄)₂ 溶液による As₂S₃ の凝結熱、Na₂SO₄ 溶液による Fe(OH)₃ の凝結熱を測定し、各 1g. の物質に對して As₂S₃ の場合は 0.01 乃至 0.05 g. Cal 程の僅少なる發熱に止るけれども Fe(OH)₃ の場合には明かに 2g. Cal の發熱を認めた。Browne 及

1) Heat of Coagulation (Flockungswärme)

2) Heat of Peptisation

び Matthews (1921, 1923) によると Fe(OH)₃ が純粹な場合には熱變化なく之れに F. Cl₃ の如き不純物を含む場合には多少の發熱ありと云ふ。



第 31 圖

尙本稿に採録した數値の多くは International Critical Table から寫したものである事を附記して此稿を終る。

索引

A	
Arrhenius	68
B	
爆発熱.....	39
Berthelot	34, 44
ボンブ熱量計.....	35
Born, M	62
Browne 及 Matthews	82
分熱量.....	58
分子熱.....	3
C	
カロリー.....	4
Chappuis.....	74
D	
断熱熱量計.....	27
電子の蒸発熱.....	52
E	
Eucken, A.....	79
F	
Fajans.....	41, 64
Franck, J.....	62
G	
原子熱.....	3
凝結熱.....	82
H	
Haber, F.....	13, 62
ハロゲンイオンの生成熱.....	12
反応熱.....	8
發熱反應.....	2
Hess の法則.....	10
比熱.....	2, 10
廣部一.....	31
I	
イオンの水和熱.....	64
J	
ジュール.....	6
K	
解膠熱.....	82
解離熱.....	40
カロリー.....	4
Keyes, Gillespie 及 箕作.....	70
Kirchhoff の法則.....	14
稀釋熱.....	58
混合熱.....	54
格子エネルギー.....	63
恒温熱量計.....	29
氷熱量計.....	30
Kruyt 及 van der Spek.....	82
吸熱反應.....	2
吸着熱.....	71
——と温度.....	77
L	
Lamb 及 Coolidge.....	76
Lorenz-Landé.....	79
M	
Magnus 及 Braner.....	72

7-164

20084

86

索引

Magnus 及 Kälberer.....74	潜熱.....43	
Marshall 及 Keyes31, 74	積熱量.....58	
Matthews.....45	浸潤熱.....81	
Matthews 及 Germann69	總熱量一定の法則.....10	
水當量.....17	水和熱, イオンの.....64	
N		
燃燒熱.....33, 37, 40	Swietoslawski.....29, 46	
熱化學反應式..... 9	T	
熱量計.....16	轉移熱.....50	
熱中和.....67	Thomsen.....34, 68	
熱容量..... 2	Titoff.....71	
R		
Richards.....27, 35, 45	中和熱.....68	
Richardson 及 Cook.....52	Y	
Robertson 及 Garner.....39	溶解熱.....54, 63	
Rumford.....26	融解熱.....48	
S		
Schwalbe.....81	Z	
生成熱.....11, 40	實熱量..... 6	
生成熱, 固態結晶の.....61	實熱量と溫度.....13	
	蒸發熱.....43, 47	
	——, 電子の.....50	
	——と溫度.....48	

7-164
2

431.6-To557



1200500742887

1.6

55

終