

が指適された。硫化物の酸化反応、金属箔の硫化反応、水和物の脱水反応の動力学研究では各々酸素分圧、硫黄分圧、水蒸気圧が制御された状態で解析され、より精度の高い考察が加えられるようになった。近藤前会長がよく言われる“熱で測定する”例として2000℃以上まで使用可能なディラトメータによるSiC、Si₃N₄の焼結に伴う収縮曲線が報告された。実用構造材料としての重要な基礎データになるだろう。金属錯体ホストからベンゼンなどが放出される際の活性化エネルギーが熱分析により求められた。

熱分解についてはシュウ酸塩、硝酸塩などの他アルカリ土類メトキシド、希土類化合物など多彩な化合物がその対称となって動力学の考察が加えられていた。

熱力学を前面にかかげた発表として、MALTなどの熱化学データを使用し、二成分系酸化物の相状態図が作成できる例が紹介された。かなり複雑な中間相が存在する場合も対応でき、材料化学への寄与は今後益々重要になると思われる。固体電解質CaF₂を使用し間接的に硫黄の化学ポテンシャルを測定する硫黄センサーは限定されたP_{S₂}範囲では精度の高い熱力学データを与えられ、従来報告のなかった規則-不規則転移が見出され

たとの報告があった。

ミニシンポの特別講演として東工大の水谷惟恭先生の「セラミックプロセッシングと熱分析」と題するお話があった。各種セラミックスを作る出発原料は熱分解などの手法を使って供給される。原料が得られるプロセスやセラミックス合成のプロセスは多様であり、多くのTG、DTA、DSC曲線の実例に基づき、キャラクターゼーション、構造と相変化などに対応し紹介された。後半は最近の酸化物超伝導体の生成過程など、熱分析の立場に立った詳細な興味深い例を紹介された。

今年は最後に超伝導のセッションが設けられ4件の発表があった。超伝導の確認には、電気抵抗、マイスナー効果の他に臨界点での電子の規則-不規則転移に伴う微量な比熱容量変化測定がある。この測定例が示された。また塗膜の熱分解による超伝導薄膜の作成、酸素の不定比がT_cに大きな影響を与えることから、各種気体雰囲気中でのTG変化などが報告された。来年この分野がどのように展開していくか楽しみである。

おわりにこのミニシンポを直接、間接にお世話下さった広大の服部信先生、田中春彦先生に心からお礼を申し上げます。

IUPAC I. 2 熱力学委員会の活動報告

(阪大理) 菅 宏

第34回IUPAC総会が1987年8月21日~29日ポストン大学キャンパスで行われ、その会期中にI. 2熱力学委員会が3日間にわたって集中的に行われた。この会議、および第33回総会(リオン, 1985),ならびにリスボンで行われた委員会を含めて、簡単な現状報告を試みたい。

(I) グリーンブック付録の改訂作業

ご承知のように、グリーンブック“Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units”の付録IとIVが出版され、我が国では日本化学会標準化委員会より翻訳されて公表されている。この中で標準状態圧力(SSP)を1気圧から10⁵Paへの変更を記述したIVは特に我々に関係が深いので、上記委員会の許可を得て会誌〔熱測定11, 211(1984)〕に再録された。この変更

については、物理化学の他分野からかなりの反論があり、反対意見がくすぶり続けていたので、33回総会で関連委員会の合同討論会が持たれた経緯がある。中には標準圧力と混同していた人もあり、また一度正式手順で決定されたものを簡単には変えられないということで、少なくとも10年間はこの従うということでは決着がつけられた。種々のデータ編集所では次第に10⁵Paに基づいた再計算が進められており、間違いなく新しいSSPは定着して国際単位系との整合性が良くなるものと期待される。序で乍らSSPの変更によって、種々の熱力学関数がどの程度の影響を受けるかを調べた例がR.D. Freeman教授によって示されたので、それを下表に再録した。気体のギブズエネルギーとエントロピーを除いて、その影響が実験誤差範囲にあることをご認識

表 新(o)旧(a) SSP による熱力学関数の変化の一例

	$\frac{V_m}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$	$\frac{H^\circ - H^a}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G^\circ - G^a}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{C_{P^\circ} - C_{P^a}}{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ - S^a}{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
理想気体	RT/P	0	-32.630	0	0.109
H ₂ O (ℓ)	18	-0.022	-0.024	7×10^{-5}	5×10^{-6}
C ₅ H ₁₂ (ℓ)	115	-0.080	-0.152	2×10^{-4}	2×10^{-4}
NaCl (s)	27	-0.035	-0.036	2×10^{-10}	4×10^{-6}

頂けよう。

付録 I で記述の不十分な平衡定数の部分を手直した上で、付録 IV との合併版を作る作業が、この数年の課題であった。次回プラハで行われる熱力学委員会で、最終版が提出されるべく準備が進められている。

(II) 国際熱力学学会

第9回熱力学学会〔リスボン、1986。詳細は上平初穂氏、熱測定 **14**, 39 (1987)〕の総決算が Calado 教授より報告された。380名の参加者と150名の同伴参加は大成功といえよう。米国(52)、スペイン(45)、西独(37)、英国(35)、フランス・イタリー・日本(各14)が主要参加国である。

第10回学会は1988年8月プラハ工科大学で行われる予定で、招待講演者の決定など準備は順調に進んでいる由である。恒例のロッシェニ記念講演には、K.S. Pitzer 教授(パークレー)が選ばれた。

第11回の学会にはイタリアが名乗りを上げ、承認された。また、このシリーズとは関係ないが、IUPAC・中国化学会共催の化学熱力学・熱化学国際学会を1989年に北京で行うとの提案が承認された。その他、関連学会の詳細は本誌 **14**, 142 (1987) を参照されたい。

(III) 作業小委員会の活動

幾つかの小委員会が次のような活動を行なっている。

(a) Thermodynamic Tables (主査 H.K. Kehiaian)

既に Ar (1972年), C₂H₄ (1974), CO₂ (1976), ⁴He (1977), CH₄ (1978) についての単行本が Butterworths 社より出版されており、現在 O₂, CH₃OH, SF₆, F₂ などが進行中である。

(b) Transport Properties (主査 W.A. Wakeham)

集められたデータは J. Phys. Chem. Ref. Data に次々と発表されている。我国からは長島昭氏(慶大工)がこれに参加しておられる。

(c) Critical Points Data (主査 S. Angus)

(d) Triple Points Data (主査 J.C.G. Calado)

(e) Heat Capacities of Pure Substances in Condensed Phases, Data and Correlations (主査 H.V. Kehiaian)

(f) Enthalpie of Sublimation of Organic Substances (主査 G. Della Gatta)

(g) Heat Capacities of Liquid Mixtures of Organic Substances: A Critical Compilation (主査 J.P.E. Grolier)

(h) Critical Compilation of Heat Capacities of Liquids (主査 V. Meijer)

(i) 新しい提案として IUPAC 刊行図書 "Experimental Methods of Thermodynamics" の計画が K.N. Marsh (Texas A & M) と W.A. Wakeham (London) の両教授によって提案された。これは従来の IUPAC 熱力学関係図書のシリーズとして企画されたもので、輸送の性質、熱力学性質のトピックスが含まれる予定である。現在、その内容についてアンケートによる集約が行われつつある。IUPAC I. 2 委員会は活動量の多いことで伝統を継いでおり、今後も活発な展開が期待されよう。

