

Titration Calorimetry データの取り扱い

佐原 秀子・原田 茂治

Data Analysis for Titration Calorimetry

SAHARA, Hideko and HARADA, Shigeharu

Titration Calorimetry によって得られる熱データから、溶質の部分モルエンタルピーを求める方法を記した。それを 1-propanol + 水系および tetraoxyethylene glycol octyl ether + 水系に適用するとともに、後者についてはミセル形成エンタルピーを評価した。

1. 緒言

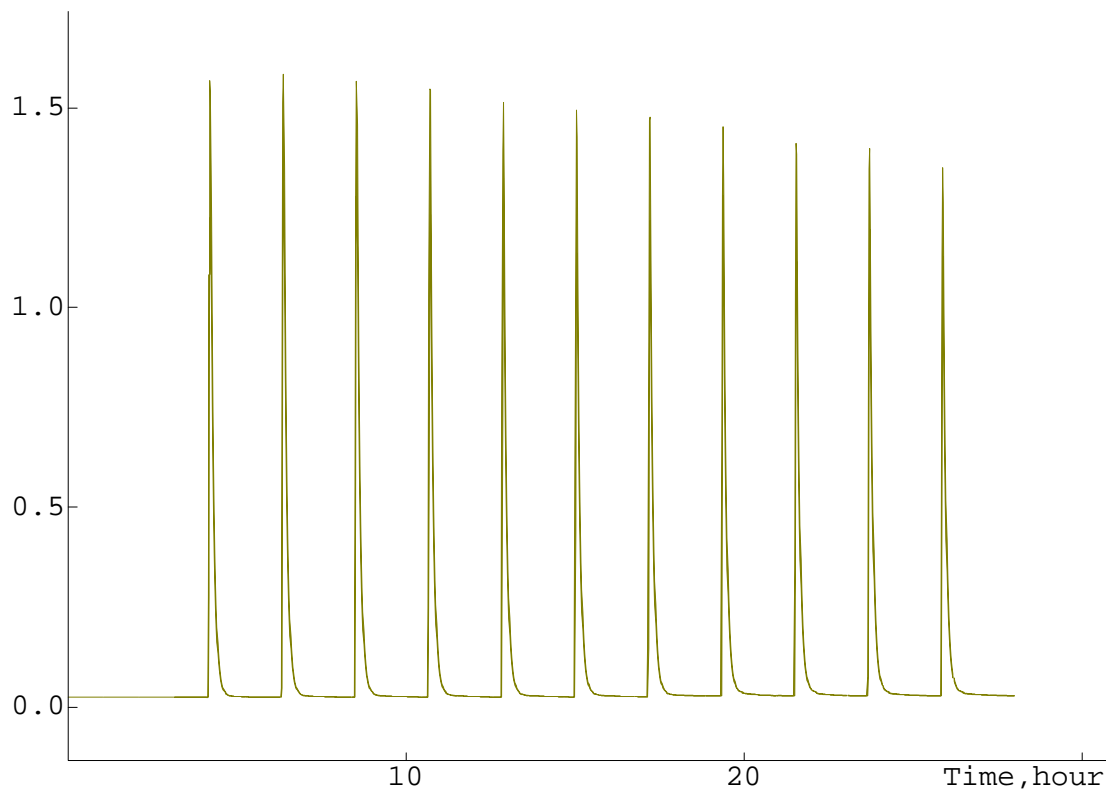
著者らは、界面活性剤水溶液の希釈熱を測定することによって、その部分モルエンタルピーを決定し、ミセル形成あるいは混合ミセル形成に伴う溶解状態の変化を明らかにしてきた。¹⁾ これには東京理工製マルチマイクロカロリメータ MMC-5111 (回転ブロックとシールレスセルを装備) を用いており、その測定およびデータ処理は既報²⁾の方法によって行ってきた。ところで、この測定では 1日に 1 ~ 2 実験点しか得ることができず、さらに、精度上の問題から、ミセル形成濃度 (CMC) 以下における極微量の希釈熱の測定には困難を伴っていた。これらの点を解決するために、Thermometric 社製 Thermal Activity Monitor 2277 (TAM 2277) を使用して、titration calorimetry を行うことにした。本報では、それによって得られる熱データの処理の定式化を試みるとともに、その適用例を 1-propanol + 水系および tetraoxyethylene glycol octyl ether + 水系について報告する。

2. 熱データの解析

TAM 2277 の titration calorimetry では、一定量の溶媒 (4 ml reaction vessel を使う場合には、例えば 2.7 - 2.9 ml の水) に、数 μL ないし数十 μL の純溶質あるいは溶液を加えたときに生じる熱を測定する。適当な時間間隔で、injection を連続的に行うと、Fig. 1 に示すような結果が得られる。ピークの面積から各 injection 毎に発生するあるいは吸収される熱量が求まる。この量を溶質の部分モルエンタルピー、あるいは見掛けのモルエンタルピーと結びつける関係式を以下に記す。

Fig. 1 Heats Evolved in Calorimetric Titrations of 1-Propanol to Water at 25°C

P, mW 971215



2. 1. 純溶質を加える場合

2. 1. 1. 部分モルエンタルピーの決定

Reaction vessel 中の水の物質量を n_w i 回目に injection される溶質の物質量を n_s^i とし, その結果, 水および溶質の部分モルエンタルピーが h_w^i および h_s^i になるものとする. 水および純溶質のモルエンタルピーを h_w^0 および h_s^0 で表す. i 回目の injection 前の reaction vessel 中の溶液の全エンタルピー H^{i-1} は,

$$H^{i-1} = n_w h_w^{i-1} + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) h_s^{i-1} \quad \dots eq(1)$$

i 回目の injection 後の reaction vessel 中の全エンタルピー H^i は,

$$H^i = n_w h_w^i + \left(\sum_{k=1}^i n_s^k \right) h_s^i \quad \dots eq(2)$$

i 回目の injection によって観察されるエンタルピー変化 ΔH_{obs}^i は,

$$\Delta H_{obs}^i = H^i - (H^{i-1} + n_s^i h_s^0) = n_w (h_w^i - h_w^{i-1}) + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) (h_s^i - h_s^{i-1}) + n_s^i (h_s^i - h_s^0) \quad \dots eq(3)$$

$$\therefore \frac{\partial \Delta H_{obs}^i}{\partial n_s^i} = h_s^i - h_s^0 \approx \frac{\Delta H_{obs}^i}{n_s^i} \quad \dots eq(4)$$

となり，各 injection 毎の吸熱量を加えた溶質の物質量で除することによって，溶質の純粋液体状態を基準とする部分モルエンタルピーが決定される．

溶質の無限希釈を基準とする部分モルエンタルピー $h_s^L = h_s^i - h_s^\infty$ を求めるには， $h_s^i - h_s^0$ を重量モル濃度 m （あるいはモル濃度 c ）に対してプロットして，濃度 0 への外挿値 $h_s^\infty - h_s^0$ を決定し，

$$h_s^L = (h_s^i - h_s^0) - (h_s^\infty - h_s^0) \quad \dots eq(5)$$

とすればよい．通常の測定系では，上述のようにして溶質の部分モルエンタルピーを決定できるが，実験系によっては，見掛けのモルエンタルピーを求めたのちに部分量を決定するほうが好ましいこともあるので，その方法を次に示す．

2. 1. 2. 見掛けのモルエンタルピーと部分量

i 回目の injection 前の reaction vessel 中の溶液の全エンタルピー H^{i-1} を，見掛けのモルエンタルピー ϕ_H^{i-1} を用いて表すと，

$$H^{i-1} = n_w h_w^0 + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) \phi_H^{i-1} \quad \dots eq(6)$$

となる． i 回目の injection 後の reaction vessel 中の溶液の全エンタルピー H^i は，

$$H^i = n_w h_w^0 + \left(\sum_{k=1}^i n_s^k \right) \phi_H^i \quad \dots eq(7)$$

i 回目の injection によって観察されるエンタルピー変化 ΔH_{obs}^i は，

$$\Delta H_{obs}^i = \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) (\phi_H^i - \phi_H^{i-1}) + n_s^i (\phi_H^i - h_s^0) \quad \dots eq(8)$$

各 injection 毎に観察されるエンタルピー変化量の和をとると，

$$\sum_{k=1}^i \Delta H_{obs}^k = \left(\sum_{k=1}^i n_s^k \right) (\phi_H^i - h_s^0) \quad \dots eq(9)$$

となるので，Fig. 1 のピーク面積（を熱に換算した値）の和が，水 n_w と溶質 $\sum_{k=1}^i n_s^k$ の混合熱を与える．ここで，水のモル質量を M_w ， i 回目の injection 後の重

量モル濃度を m とし, ϕ_H^i, h_w^i , および h_s^i を ϕ_H, h_w および h_s と記すことにすれば, 積分溶解熱 $\Delta h^M / m = \sum_{k=1}^i H_{obs}^k / \sum_{k=1}^i n_s^k$ に関して,

$$\Delta h^M = (h_w - h_w^0) / M_w + m(h_s - h_s^0) = \sum_{k=1}^i \Delta H_{obs}^k = m(\phi_H - h_s^0) \quad \dots eq(10)$$

$$\therefore \frac{\partial \Delta h^M}{\partial m} = h_s - h_s^0 = (\phi_H - h_s^0) + m \frac{\partial (\phi_H - h_s^0)}{\partial m} \quad \dots eq(11)$$

である. データの精度がよい場合には, 隣接する二点間のデータから,

$$\frac{\partial \Delta h^M}{\partial m} = h_s - h_s^0 \approx \frac{\Delta \{m(\phi_H - h_s^0)\}}{\Delta m} \quad \dots eq(12)$$

として $h_s - h_s^0$ が決定される. この値は eq(4) によって評価した値と同一であることは言うまでもない. $\phi_H - h_s^0$ の濃度依存性にばらつきがみられる場合には, 適当な最小自乗法によって傾きを求めればよい. なお, 無限希釈への外挿値は,

$$h_s^\infty - h_s^0 = \lim_{m \rightarrow 0} (\phi_H - h_s^0) \quad \dots eq(13)$$

として決定され, h_s^L は eq(5) から求められる. 検出感度の限界に近い極微少熱の測定であって, eq(4) の値にばらつきがあるときには, 見掛けのモルエンタルピーを表す最適関数を求めたのちに, 分量を決定せざるを得ない場合もある.

2. 1. 3. 測定例

25°C において, 2.61474 g の水に 1-propanol (Aldrich, purity 99.7 %, water content < 0.005 %) を 6.646×10^{-5} mol ずつ 11 回 injection したときの吸熱ピークを Fig. 1 に, その熱データを Table 1 に示した. $h_s^i - h_s^0$ の m に関する 1 次の最小自乗 (ただし最小濃度の測定点を除いた) によって, $h_s^\infty - h_s^0$ 値として, eq(4) の外挿値から -10.17 ± 0.04 kJ/mol を, eq(13) から -10.12 ± 0.04 kJ/mol を得た. 熱測定システムの総合的な精度のチェックのために 1-propanol の溶解熱の測定が推奨されており, その $h_s^\infty - h_s^0$ 値として -10.16 kJ/mol が報告されている.³⁾ 本実験の測定精度は十分にこの基準を満たしていると判断できる. 無限希釈を基準とする溶質の部分モルエンタルピー h_s^L を Fig. 2 に示した. Eq(4) と eq(12) から評価した値のプロットが異なっているのは, 前者では i 回目の injection 後の m に対して h_s^L を求めたのに対し, 後者では $i-1$ 回目と i 回目の injection 後の m の平均値に対して h_s^L を算出したためであって, 両者に本質的な差はない.

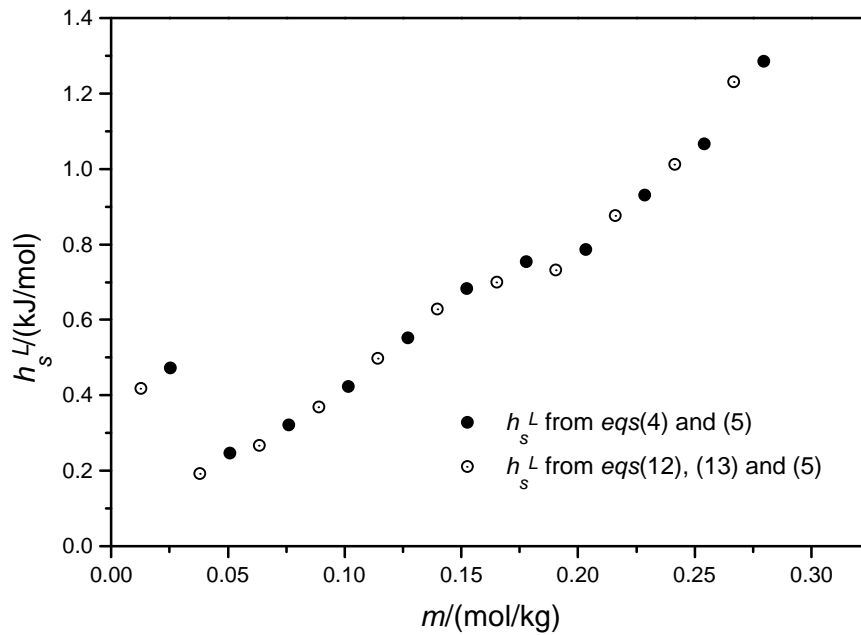
Table 1 Calorimetric Parameters of 1-Propanol in Water at 25°C.

injection <i>i</i>	molality <i>m</i> /(mol/kg)	heat evolved $-\Delta H_{obs}^i$ /mJ	$(-\Delta H_{obs}^i/n_s^i)$ from <i>eq</i> (4) $-(h_s - h_s^0)$ /(kJ/mol)	from <i>eqs</i> (4) and (5)* h_s^L /(kJ/mol)	from <i>eq</i> (9) $-\Sigma\Delta H_{obs}^k$ /J	from <i>eq</i> (9) $-(\phi_H - h_s^0)$ /(kJ/mol)	$(m^{i-1} + m^i)/2$ <i>m</i> (mean)/(mol/kg)	from <i>eq</i> (12) $-(h_s - h_s^0)$ /(kJ/mol)	<i>eqs</i> (12), (13) and (5)** h_s^L /(kJ/mol)
1	0.02542	644.816	9.70232	0.47311	0.644816	9.70232	0.01271	9.70232	0.41802
2	0.05084	659.881	9.92899	0.24644	1.304697	9.81566	0.03813	9.92899	0.19135
3	0.07626	654.822	9.85287	0.32256	1.959519	9.82806	0.06355	9.85287	0.26747
4	0.10168	648.147	9.75244	0.42299	2.607666	9.80916	0.08897	9.75244	0.36790
5	0.1271	639.548	9.62305	0.55238	3.247214	9.77193	0.11439	9.62305	0.49729
6	0.15252	630.874	9.49254	0.68289	3.878088	9.72537	0.13981	9.49254	0.62780
7	0.17794	626.083	9.42045	0.75498	4.504171	9.68181	0.16523	9.42045	0.69989
8	0.20336	623.962	9.38853	0.78690	5.128133	9.64515	0.19065	9.38853	0.73181
9	0.22878	614.358	9.24403	0.93140	5.742491	9.60058	0.21607	9.24403	0.87631
10	0.2542	605.35	9.10849	1.06694	6.347841	9.55137	0.24149	9.10849	1.01185
11	0.27962	590.817	8.88981	1.28562	6.938658	9.49123	0.26691	8.88981	1.23053

* $h_s^\infty - h_s^0 = -10.17 \pm 0.04$ kJ/mol

** $h_s^\infty - h_s^0 = -10.12 \pm 0.04$ kJ/mol

Fig. 2 Relative Partial Molar Enthalpies of 1-Propanol in Water



2.2. 水溶液を加える場合

2.2.1. 部分モルエンタルピーの決定

水溶液を injection する場合にも，溶質の部分モルエンタルピーは 2.1.1 と同様に決定できる． i 回目の injection によって， n_w^i の水と n_s^i の溶質が reaction vessel に加えられるものとすれば， i 回目の injection 前の reaction vessel 中の溶液の全エンタルピー H^{i-1} は，

$$H^{i-1} = n_w h_w^{i-1} + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_w^k \right) h_w^{i-1} + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) h_s^{i-1} \quad \dots eq(14)$$

i 回目の injection 後の reaction vessel 中の全エンタルピー H^i は，

$$H^i = n_w h_w^i + \left(\sum_{k=1}^i n_w^k \right) h_w^i + \left(\sum_{k=1}^i n_s^k \right) h_s^i \quad \dots eq(15)$$

injection される溶液中の水および溶質の部分モルエンタルピーを，上付き文字 B を付して表すことにすれば， i 回目の injection によって観察されるエンタルピー変化 ΔH_{obs}^i は，

$$\begin{aligned} \Delta H_{obs}^i = H^i - (H^{i-1} + n_w^i h_w^B + n_s^i h_s^B) &= n_w (h_w^i - h_w^{i-1}) + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_w^k \right) (h_w^i - h_w^{i-1}) + n_w^i (h_w^i - h_w^B) \\ &+ \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) (h_s^i - h_s^{i-1}) + n_s^i (h_s^i - h_s^B) \quad \dots eq(16) \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{\partial \Delta H_{obs}^i}{\partial n_s^i} = h_s^i - h_s^B \approx \frac{\Delta H_{obs}^i}{n_s^i} \quad \dots eq(17)$$

となり，各 injection 毎の吸熱量を加えた溶質の物質量で除することによって，injection される溶液中の溶質の部分モルエンタルピーを基準とする値が決定される．溶質の無限希釈を基準とする部分モルエンタルピー $h_s^L = h_s^i - h_s^\infty$ は， $h_s^\infty - h_s^B$ を決定したのち，eq(5)の h_s^0 を h_s^B と書き換えた式によって求められる．

2.2.2. 見掛けのモルエンタルピーと部分量

次に，測定値と見掛けのモルエンタルピーおよび部分量との関係について記述する． i 回目の injection 前の reaction vessel 中の溶液の全エンタルピー H^{i-1} を，見掛けのモルエンタルピー ϕ_H^{i-1} を用いて表すと，

$$H^{i-1} = n_w h_w^0 + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_w^k \right) h_w^0 + \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) \phi_H^{i-1} \quad \dots eq(18)$$

となる． i 回目の injection 後の reaction vessel 中の溶液の全エンタルピー H^i は，

$$H^i = n_w h_w^0 + \left(\sum_{k=1}^i n_w^k \right) h_w^0 + \left(\sum_{k=1}^i n_s^k \right) \phi_H^i \quad \dots eq(19)$$

injection される溶液中の溶質の見掛けのモルエンタルピーを ϕ_H^B とすれば， i 回目の injection によって観察されるエンタルピー変化 ΔH_{obs}^i は，

$$\Delta H_{obs}^i = H^i - (H^{i-1} + n_w^i h_w^0 + n_s^i \phi_H^B) = \left(\sum_{k=1}^{i-1} n_s^k \right) (\phi_H^i - \phi_H^{i-1}) + n_s^i (\phi_H^i - \phi_H^B) \quad \dots eq(20)$$

各 injection 毎に観察されるエンタルピー変化量の和をとると，

$$\sum_{k=1}^i \Delta H_{obs}^k = \left(\sum_{k=1}^i n_s^k \right) (\phi_H^i - \phi_H^B) \quad \dots eq(21)$$

となるので，Fig. 1 と同様のチャートのピーク面積（を熱に換算した値）の和が，水 n_w と溶液 $\left(\sum_{k=1}^i n_w^k + \sum_{k=1}^i n_s^k \right)$ の混合熱を与える．水 1 kg 当たりの混合熱（希釈熱） Δh^M は eq(10) と同様に，

$$\Delta h^M = n_w (h_w - h_w^0) + \left(\sum_{k=1}^i n_w^k \right) (h_w - h_w^B) + m (h_s - h_s^B) = \sum_{k=1}^i \Delta H_{obs}^k = m (\phi_H - \phi_H^B) \quad \dots eq(22)$$

$$\therefore \frac{\partial \Delta h^M}{\partial m} = h_s - h_s^B = (\phi_H - \phi_H^B) + m \frac{\partial(\phi_H - \phi_H^B)}{\partial m} \approx \frac{\Delta\{m(\phi_H - \phi_H^B)\}}{\Delta m} \quad \dots eq(23)$$

である．ただし， $n_w + \sum_{k=1}^i n_w^k = 1/M_w$ ．Eq(23)から求められる値は eq(17) によって評価した値と同一であることは言うまでもない．なお，無限希釈への外挿値は eq(13)と同様に，

$$h_s^\infty - h_s^B = \lim_{m \rightarrow 0} (\phi_H - \phi_H^B) \quad \dots eq(24)$$

として決定できる．溶質の無限希釈を基準とする部分モルエンタルピー h_s^L は，eq(5)の h_s^0 を h_s^B と書き換えた式によって求められる．

Injection される液体が水溶液の場合にも，純溶質の場合と同様に，各 injection 毎に測定されるエンタルピー変化から部分モルエンタルピーを求めることが簡便な取扱であるが，測定系によっては見掛けのモル量から部分モル量を評価することが好ましい場合もある．

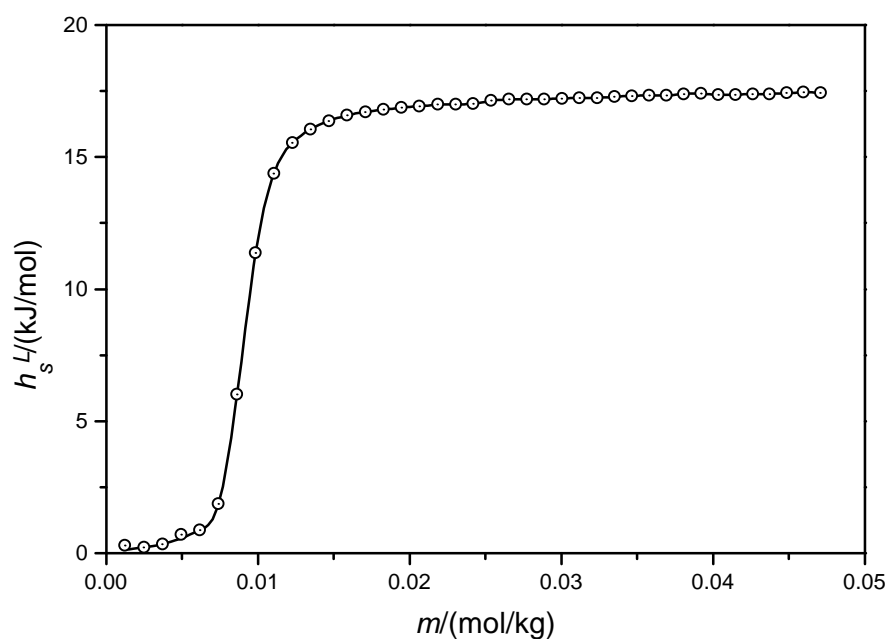
2.2.3. 測定例

2.7 ml(2.6920 g)の水に，tetraethylene glycol octyl ether(Sigma, purity > 97 % , C₈E₄ と略)の 20 % 水溶液(weight fraction 0.2085)を 5 μ L(C₈E₄ として 3.353 $\times 10^{-6}$ mol)ずつ 40 回 injection して発熱量を測定した．各 injection 毎の発熱量 Q ，重量モル濃度 m ，eq(17)から求めた部分モルエンタルピー $h_s^i - h_s^B$ を Table 2 に示した．ミセル形成濃度よりも希薄な濃度 5 点の $h_s^i - h_s^B$ を濃度 0 に外挿し， $h_s^\infty - h_s^B$ 値として -18.24 ± 0.14 kJ/mol を得た．Eq(5)と同様に h_s^L を算出して Table 2 に記すとともに，これを Fig. 3 に示した．なお，2.2.2 による取扱は全く同一の結果を与えるので，その記載は省略した．

C₈E₄ のミセル形成によって，その部分モルエンタルピーは大きく増加し，やがて一定値に至る．そのミセル形成エンタルピーとして 17.4 kJ/mol を得た．ところで，疎水基である炭化水素鎖と親水基であるオキシエチレン鎖が，ミセル形成に熱的にいかなる寄与をしているかは今後の研究課題であるが，予備的な実験結果によれば，CH₂ 基当たりのミセル形成熱は発熱であり，CH₂CH₂O 基の水中からミセル中への移行はわずかに吸熱過程である．前者においては，疎水水和水の離脱による吸熱よりも疎水基の会合による熱的安定化の寄与が大きく，後者においては，親水部の水和水の一部離脱が示唆される．

Table 2 Calorimetric Parameters of C₈E₄ in Water at 25°C.

injection <i>i</i>	heat evolved Q $-\Delta H_{obs}^i/J$	molality $m/(mol/kg)$	$-\Delta H_{obs}^i/n_s^i =$ $-(h_s - h_s^B)/(kJ/mol)$	$h_s - h_s =$ $h_s^L/(kJ/mol)$
1	0.060138	0.0012436	17.93697	.30207
2	0.060436	0.0024837	18.02585	.21319
3	0.059957	0.0037201	17.88298	.35606
4	0.058783	0.0049530	17.53282	.70622
5	0.058238	0.0061824	17.37027	.86877
6	0.054846	0.0074082	16.35856	1.88048
7	0.040967	0.0086305	12.21896	6.02008
8	0.023067	0.0098493	6.88004	11.35900
9	0.012939	0.0110646	3.85923	14.37981
10	0.0090622	0.0122765	2.70292	15.53612
11	0.00734259	0.0134848	2.19003	16.04901
12	0.00629829	0.0146898	1.87855	16.36049
13	0.00560517	0.0158913	1.67182	16.56722
14	0.00516295	0.0170894	1.53992	16.69912
15	0.00487406	0.0182841	1.45375	16.78529
16	0.00456704	0.0194754	1.36218	16.87686
17	0.00439521	0.0206634	1.31093	16.92811
18	0.00420559	0.0218480	1.25437	16.98467
19	0.00418539	0.0230292	1.24835	16.99069
20	0.00407963	0.0242071	1.21680	17.02224
21	0.00373222	0.0253818	1.11318	17.12586
22	0.00355252	0.0265531	1.05959	17.17945
23	0.00355902	0.0277211	1.06153	17.17751
24	0.00350049	0.0288859	1.04407	17.19497
25	0.00345702	0.0300474	1.03110	17.20794
26	0.00338864	0.0312056	1.01071	17.22833
27	0.00335372	0.0323606	1.00029	17.23875
28	0.00323581	0.0335124	.96512	17.27392
29	0.00311365	0.0346610	.92869	17.31035
30	0.00308825	0.0358065	.92111	17.31793
31	0.003051836	0.0369487	.91025	17.32879
32	0.00287799	0.0380878	.85840	17.38064
33	0.00284136	0.0392237	.84747	17.39157
34	0.00298194	0.0403565	.88940	17.34964
35	0.0029665	0.0414861	.88480	17.35424
36	0.00291447	0.0426127	.86928	17.36976
37	0.0028748	0.0437361	.85745	17.38159
38	0.00272769	0.0448565	.81357	17.42547
39	0.0026474	0.0459738	.78962	17.44942
40	0.00270099	0.0470880	.80561	17.43343

Fig. 3 Relative Partial Molar Enthalpies of C_8E_4 

References

- (1) 佐原秀子, 原田茂治, 加藤重男, 第46回コロイドおよび界面化学討論会要旨集, p. 392 (93.10 東京), 第47回コロイドおよび界面化学討論会要旨集, p. 496 (94.10 岡山), 第48回コロイドおよび界面化学討論会要旨集, p. 634 (95.10 札幌), 第49回コロイドおよび界面化学討論会要旨集, p. 188 (96.10 八王子)
- (2) 原田 茂治, 佐原 秀子, 静岡県立大学短期大学部研究紀要, (6), 75 (1992).
- (3) L.-E. Briggner and I. Wadsö, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **22**, 101 (1991).

(1998年1月8日受理)