

粘土中の吸着水の研究(第1報)

——差動熱量天秤による吸着水のエントロピーの測定——

村山 朔郎・福尾 義昭

STUDY OF ADSORBED WATER ON CLAY (PART 1)

——the measurement of its entropy by TG-DSC apparatus——

By *Sakuro MURAYAMA* and *Yoshiaki FUKUO*

Synopsis

This paper described the results of experiment carried out by TG-DSC apparatus in order to measure the heat of evaporation of water adsorbed on clays. A small quantity of sample powder, 18.0 mg for Osaka Nanko Clay or 12.2 mg for Osaka Umeda Clay, was put in a Al-pan in the size of 5 mm diameter and of 3 mm depth and was set on sample holder of the apparatus alongside of Al-pan in the same size which contained the α - Al_2O_3 powder as reference materials. About 10 mg of distilled water was poured into clay sample and was evaporated at room temperature. After the cease of spontaneous evaporation, both pans were heated at the rate $1.25^\circ\text{C}/\text{min}$ up to a designated temperature and were held at that temperature until the decrease of weight was not recognized on TG record. They were heated again to the next designated temperature at the same rate and, also were held at that constant temperature until the stop of weight loss. Such procedures of heating were continued up to about 150°C . Corresponding to each rising stage of temperature, DSC record showed the endothermic peak curve. Since the peak area was accepted to the amount of heat required to the evaporation of water mass indicated by respective weight loss on TG-record, evaporation heat of adsorbed water was determined at each stage of temperature and then, the increase of entropy due to the evaporation could be estimated from this evaporation heat divided by mean value of constant temperatures before and after heating. In comparison with the entropy of normal water at 1 atm pressure, referred to the ice at 0°K , the result was that adsorbed water on sample clays had negative values of entropy at all mean temperatures.

ま え が き

粘土中の吸着水がそのレオロジーに関係している端的な例として、間隙水の量や含有イオンの種類・濃度によって、剪断強度が変化するという実験の結果を挙げることができる¹⁾。この事実は、間隙水の粘性が含水比やイオンの存在によって変化することを物語るものである。吸着水に関しては、誘電率や NMR の測定など、その物理化学的性質も、通常水と異なっていることが報告されている。そして、この理由として、吸着水の分子構造が、通常水にくらべてより固体的であるといういわゆる solidlike model や、粒子表面に垂直な方向の運動の自由度が制限されているという two-dimensional model が提唱されてから、相当の年月が経過した。R. T. Martine は、1962年に発表した吸着水の Review の中で²⁾、2次元模型の liquid water の entropy は理論的に normal ice の entropy に近い値をもち得るので、entropy が liquid water より小さいという結果だけで solidlike model を主張できないことを指摘し、カオリナイト吸着水の integral entropy が bulk water のそ

れより大きいという実験結果を重視して、2次元模型が吸着水のより適当な模型かもしれないと述べ、この推測をたしかめるために、吸着水に関する熱力学的性質とくに entropy の解明を急がねばならぬと強調している。

著者の一人は、20年程前に、速度論にもとづいて、粘土のレオロジー現象を説明する基礎的な理論を発表した³⁾。速度論において基本的な役割を演ずるのは、状態の遷移頻度を支配する活性化自由エネルギーである。このエネルギーは反応にあづかる物質の entropy に関係し、粘性の大小を左右する要因となる⁴⁾。この粘土レオロジー理論を根拠づける立場からも、吸着水 entropy の解明が急がれる。

間隙水中のイオンの種類や濃度の変化は、粘土粒子表面におけるイオンの交換をひき起し、電気拡散二重層中の静電位分布を変化させる。この分布変動が水分子の極性配向や粒子間反撥力の変化をもたらすことは、コロイド化学の分野で明らかにされていることである。間隙水中のイオンが粘土レオロジーに関係する機構は、おそらく、この極性配向や反撥力に根ざしているであろう。極性分子のより強い配向はその分子の entropy 減少へとつながり、ここでも吸着水の entropy 解明が重要な課題として浮び上る。

以上のような観点から、吸着水 entropy を測定すべく実験を始めた。なすべきことは多く存在するが、吸着水の蒸発熱測定は、蒸気の entropy から蒸発にもとづく entropy を差し引くことにより、直接その entropy を評価できるという利点に着目し、差動熱量天秤を用いて、まず、乾燥粘土に注いだ蒸溜水の蒸発熱を測定するという実験から始めた。以下に、この実験の結果を報告したい。

1. 実体装置と測定値の較正

差動熱量天秤の構造の概略は Fig. 1 に示される。内径約 1.5 cm 高さ約 20 cm の石英ガラス管の内部上方に、内径 5 mm 深さ 3 mm の小皿 (pan) 2 個を並べてのせる受け皿が設けてある。右側の小皿には測定しようとする試料を 10~20 mg 程度入れる。左側の小皿には、この測定試料にできるだけ近い比熱をもち、かつ熱的に安定な標準物質を、小皿も含めた両側の熱容量がほぼ等しくなるように、適量だけ入れる。石英ガラス管の外側には、これに接して主加熱器 (main heater) が取り付けられ、ボビンに巻かれたニクロム線に流す電流を適当に制御することによって、標準物質や測定試料の温度を一定昇温率で上昇させ得るように、加熱することができる。main heater によって標準物質側 (Reference)、測定試料側 (Sample) に与えられる単位時間当りの加熱量 q_1 , q_2 が等しく、また小皿も含めた両側の熱容量が全く等しいならば、標準物質の温度 T_1 と測定試料の温度 T_2 は常に一致しながら、一定の割合で昇温していくであろう。しかし、もし途中のある温度で、測定試料が融解したり、その比熱が急に変化したりすると、標準物質の側では、そのような熱的变化が起こらないから、両者の温度 T_1 と T_2 との間に差が生じ、温度差 $\Delta T \equiv T_1 - T_2$ は、標準物質と測定試料とに関係した特有な変化を呈する筈である。この温度差 ΔT と、 T_1 あるいは T_2 いずれかの温度とを熱電対 (Thermo-couple) によって検出し、2 ペンレコーダーに記録して、測定試料の同定や熱的性質を調べようとする方法が示差熱分析 (Differential Thermal Analysis) である。この示差熱分析装置に、さらに Fig. 1 でみられるように、受皿の底に密着して補償用の加熱器 (Compensating heater) を取り付け、温度差 ΔT が生じると直ちにこれを打ち消すように低温側に熱補償 (Heat supply) をおこない、温度差 ΔT のかわりに、この補償熱と温度 T_1 あるいは T_2 のいずれかを記録して、測定試料の分析をおこ

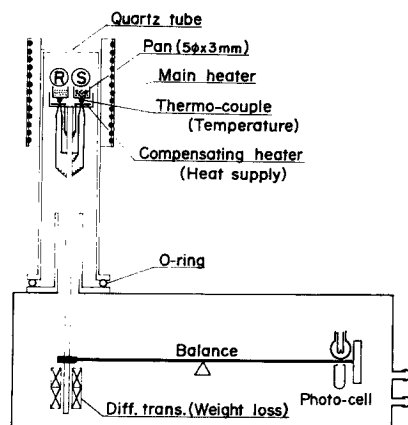


Fig. 1 Schematic diagram of TG-DSC apparatus.

なおうとする方法が差動熱量法 (Differential Scanning Calorimetry) である。一般に、DSC 法は DTA 法より分解能のよい分析を実施することができる。

差動熱量天秤は、この差動熱量計を天秤に仕組んだ装置であり、図示のように、下部の密閉円筒容器 (約直径 15 cm×長さ 30 cm) 内に水平に静置された天秤の一端に、熱電対や補償加熱器用のリード線を通した細い支持棒が固定されている。Main heater による加熱にともなって、たとえば、測定資料が結晶水を失ったり熱分解や酸化などを起こして、質量が増減する場合に、この加熱による質量変化を記録し、その変化割合を速度論などにもとづいて考察し、反応に必要な活性化エネルギーを探ろうとする方法が熱重量分析法 (Thermogravimetry) である。我々が調べたいと思っている粘土試料は、加熱にともなって吸着水の蒸発を起こし質量減少を生じるとともに、多重吸着理論からも推定されるように、吸着水の分子層毎に蒸発熱も異なっていると考えられるから、DSC 法や TG 法単独だけでは、吸着水の熱的性質を調べることができないと思われる。差動熱量天秤 (TG-DSC 装置) を用いて吸着水を調べようとした理由である。

標準側の小皿、標準物質の熱容量をそれぞれ C_1, C_{ref} で表わし、また main heater による毎時加熱量を q_1 としよう。標準物質や小皿が昇温する際に、小皿の熱伝導率は良好で、標準物質質量も少量であり、小皿や物質中の温度分布が無視できて、全体が均一な温度で昇温すると仮定しよう。この均一温度を T_1 で表わすと、熱量の保存から、

$$(C_1 + C_{ref}) \frac{dT_1}{dt} = q_1 \dots\dots\dots(1)$$

を得る。測定試料側についても、main heater による加熱量 q_2 によって、小皿と測定試料が均一な温度 T_2 で昇温すると考えよう。測定資料として吸着水を含んだ粘土を用いるので、投入した粘土試料中の吸着水の質量を m 、その比熱を c_w 、蒸発潜熱を L とし、吸着水が全く存在しない時の乾燥粘土の熱容量を C_{clay} とすれば、

$$(C_2 + C_{clay} + mc_w) \frac{dT_2}{dt} = q_2 + q_D + L \frac{dm}{dt} \dots\dots\dots(2)$$

ここに、 C_2 は粘土試料を入れた小皿の熱容量であり、 q_D は吸着水の蒸発にともなって作動する Compensating heater の加熱量 (補償熱) である。実際の測定操作では、加熱して吸着水を蒸発させるので質量 m は減少し、式中の表現 $L(dm/dt)$ は負の値、すなわち、吸熱反応として記録される。(1)および(2)式が、この装置で吸着水を熱分析する場合の基本式である。

装置が記録する温度や質量、補償熱の値の精度検討はつぎのようにしておこなった。まず、質量測定の実現性は、標準分銅を使って調べた。その結果、記録紙フルスケールの0.2%以内で再現されることを確かめた。この精度は、フルスケール 1 mg の場合には、 $\pm 2 \mu\text{g}$ に相当するが、加熱昇温している時には、 $\pm 5 \mu\text{g}$ の誤差は生じているように思われる。

温度や補償熱の校正には、小皿としてアルミニウム製容器 (質量はほぼ 16 mg) を用い、この皿に、金属 In, Sn, Pb および無機塩 KNO_3 を、その融解熱を参照しながら、適量 (3~10 mg) だけそれぞれ封入し、これを装置の試料側に置き、標準側はアルミニウム小皿だけを置いて、昇温率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で Main heater を作動し、融解の始まる記録温度が各金属の融点に一致しているかどうか、融解にもとづく DSC 記録曲線のピーク面積の指示する熱量が、使用各金属の融解熱とその質量との積の何割になっているかを調

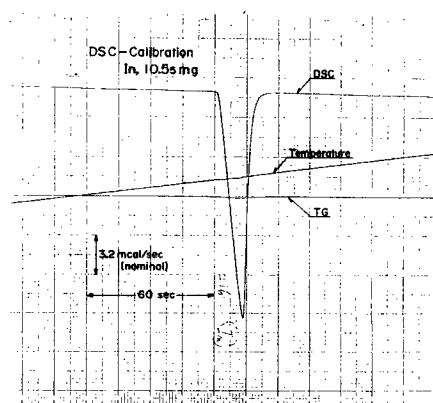


Fig. 2 An example of TG-DSC record which was carried out for the fusion of In metal.

べるというよく使われる方法をとった。Fig. 2 はこのような記録の一例で、インジウム(Iu)の融解を示したものである。DSC 曲線が融解によってピークを画き始める時の Thermocouple が示す起電力を換算表によって温度になおした値は、各金属の融点に一致することが確かめられた。つぎに融解ピーク曲線の面積を定めるために、融解前後の DSC 記録線(ほとんど一直線でわずかに右下りになっている)を結び、これを基線とした。

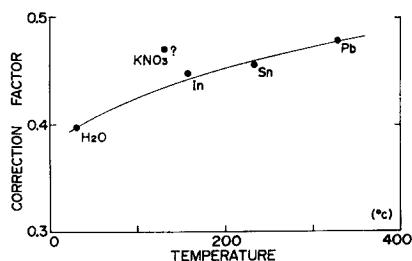


Fig. 3 Calibration curve for DSC measurement.

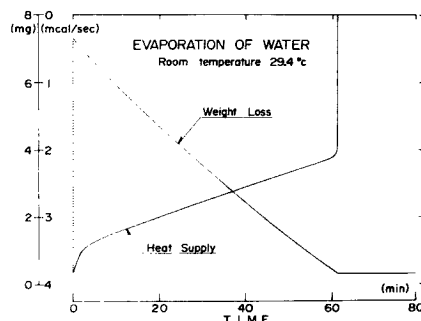


Fig. 4 The variations of weight loss and heat supply recorded by TG-DSC during the spontaneous evaporation of distilled water at room temperature 29.4°C.

得られたピーク面積を、記録紙の送り速度 (80 mm/min) と補償熱指示値 (0.32 mcal/sec 目盛) とを使って熱量になおした値と、封入質量 10.55 mg の実際の融解熱 $6.807 \times 10.55 \text{ mcal} = 71.8 \text{ mcal}$ との比較から、記録上の補償熱を補正する係数が得られる。錫や鉛についても同じことをおこない、各金属の融点における DSC 補正係数を求めたのが Fig. 3 である。KNO₃ の場合は、この塩の吸湿性のためか測定値がばらついたので (0.455 ~ 0.485), 補正曲線は KNO₃ の値を無視して画かれた。この図で、H₂O と印した点は、Fig. 4 でみられるように、蒸留水の自然蒸発を利用して定めた補正值である。すなわち、標準側には金属試料の場合と同じようにアルミニウム小皿を置き、右側にはアルミニウム小皿に蒸留水 (銅製電熱蒸溜器で蒸溜した後イオン交換装置を通したもの) 7.52 mg を注ぎ、29.4°C において自然蒸発させる。蒸留水を注いだ直後は、標準側と試料側の温度差や熱容量の急激な変化のために、DSC 曲線は大きく変化し、温度曲線もすこし乱れるが、約 5 分後にはこれらは落ち着き、Fig. 4 のような記録が得られる。この場合には、(1), (2) 式において、 $T_1 = T_2 = 29.4^\circ\text{C}$ (一定) であり、 $q_1 = q_2 = 0$ であるから

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{q_D}{L} \quad \therefore m = m_0 - \frac{1}{L} \int_0^t q_D dt$$

ここに、 L は大気圧 (1 気圧と考える)、29.4°C における純水の蒸発熱 580.3 cal/gr である。Fig. 4 から質量減少量 ($m_0 - m$) を読みとり、またそこまでの補償熱曲線

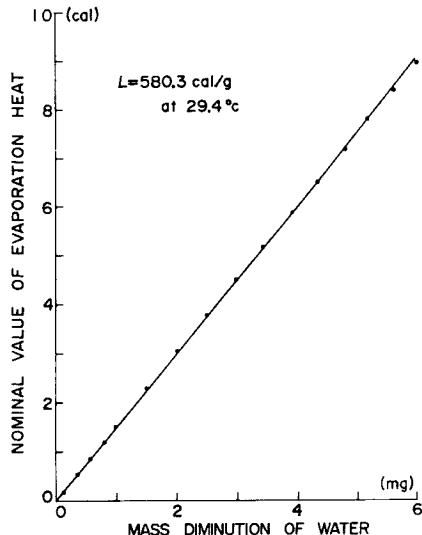


Fig. 5 Relation between mass diminution of water and nominal quantity of integral compensating heat calculated from DSC record during the evaporation of distilled water at room temperature 29.4°C.

の面積を数値積分して記録計指示値によって計算した名目上の熱量 $\int_0^t q_D dt$ を求め、それぞれを横軸、縦軸に画いた図が Fig. 5 で、結果は期待通り原点を通る直線となっている。この直線の勾配から名目上の蒸発熱 1.46 cal/mg を得るので、この 29.4°C の補正係数は 0.397 となる。この測定で、DSC 曲線の基線は、蒸留水を注ぐ前や蒸発してしまった後ではそれぞれほぼ完全に水平に記録されたが、その位置は記録紙の $1/2$ 日盛 (Fig. 4 では 0.04 mcal/sec に相当する) 程ずれた。このずれは名目上の蒸発熱に約 0.01 cal/mg の誤差を生じ、補正係数になおすと約 2% の誤差となる。

この基線のずれと関連して、前述のインデュウム融解曲線 Fig. 3 中の基線のわずかの右下りの原因が気になるが、これは主加熱器の左右の加熱量 q_1 と q_2 がすこし違っているためであろう。というのは、この場合の補償熱 q_D を与える式は、(1, 2)式において、 $C_{ref}=m=0$, $C_{clay}=C_{in}$ であり、 $(dT_1/dt)=(dT_2/dt)\equiv a=10^\circ\text{C/min}$ であるから、

$$q_D = (C_2 - C_1 + C_{in})a - (q_2 - q_1)$$

となり、この q_D を時間的に右下りにさせる原因として、昇温率 a の時間的な変化や金属比熱の温度変化が挙げられるが a はほとんど一定であり、また金属比熱の温度係数はおよそ $10^{-4} (\text{cal/g}\cdot^\circ\text{C}^2)$ であり、これらから期待できる基線勾配は、実測の勾配 $0.16 (\text{mcal/sec}\cdot\text{min})$ より非常に小さいからである。

2. 粘土吸着水の蒸発熱測定

以上で差動熱量天秤の測定値の精度や補正係数をたしかめたので、粘土吸着水の蒸発熱測定にはいった。用いた粘土は、圧密試験や三軸圧縮試験でレオロジー特性がよく解っている大阪南港粘土と大阪梅田粘土を用いた。実験の結果は Fig. 6, 7 に示されるとおりである。

まず、Fig. 6 について述べると、アルミニウム小皿 15.9_2 mg 中に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 10.3_7 mg をつめたものを標準物質に使い、右側には、同じくアルミニウム小皿 16.0_0 mg 中に、風乾させたのち粉末状につぶした大阪南港粘土を入れ、 $120\sim 130^\circ\text{C}$ 程度では土粒子自身は何らの熱的变化を生じないと考えて、 124.5°C まで熱し、この温度で12時間程度放置し、のちできるだけ速やかに小皿と粘土試料との合計質量を測定し、小皿の質量 16.0_0 mg を差し引いて、粘土試料が 124.5°C で 18.0_0 mg であることを測定した。室温まで送風しな

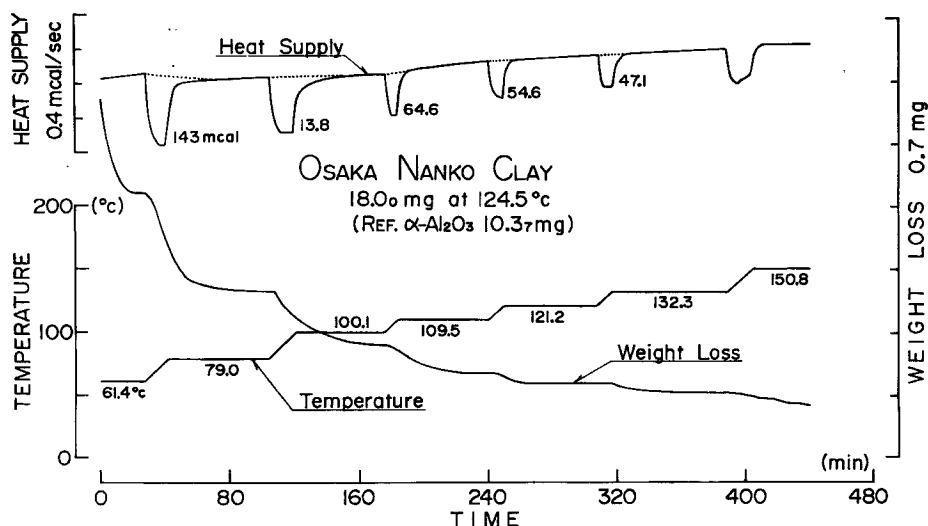


Fig. 6 TG-DSC record of Osaka Nanko Clay obtained by stepwise rising of temperature.

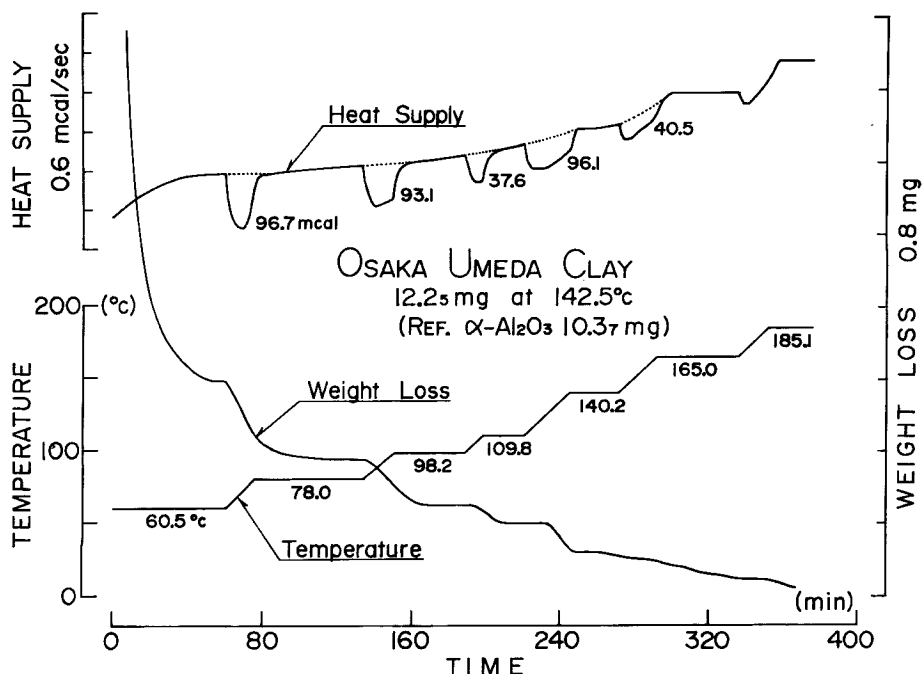


Fig. 7 TG-DSC record of Osaka Umeda Clay obtained by stepwise rising of temperature.

から冷却したのち、蒸溜水（電熱蒸溜＋イオン交換）を約 16.8 mg この粘土に加え、Fig. 4 と同じように室温で自然蒸発させた。11.2 mg 程自然蒸発したところで、質量変化が自記タ録上で認められなくなったので、石英ガラス管や main heater を Fig. 1 のように正規の位置に置き、質量や補償熱の基線を記録紙上に設定し、1.25°C/min の昇温率で 61.4°C まで熱し、この温度を保持しながら質量減少が認められなくなるまで放置した。この間の質量変化は約 5.2 mg であった。ついで、同じ昇温率 1.25°C/min で 79.0°C まで上げ、ふたたびこの温度で放置し、質量減少が止まるまで待った。このような方法で 150.8°C まで階段状に昇温させていった時の記録が Fig. 6 である。この階段状昇温にともなう DSC 曲線は、昇温を始めると吸熱反応の方向に変化し、昇温をとめるとほとんど同時にもとの方へ回復していった。したがって、この DSC 曲線のそれぞれのピーク面積は、TG 曲線で与えられる減少質量だけの粘土吸着水を蒸発させるのに必要とした熱量と考えることができる。このピークの面積を求めるために設定すべき基線は、理論的には、図示した階段的昇温のすべての温度で試料と全く同じ熱容量をもつが質量変化は起こさないという試料が得られるならば、これについて測定した DSC 曲線を用いるべきであろう。このような基線記録を得ることは不可能であり、次善の策として充分乾燥した同一の粘土試料で DSC 曲線を描く方法が考えられる。この点に関しては今後の研究で検討したいと思っている。差し当って、61.4~79.0°C および 79.0~100.1°C 間では疑問が残るが、他の温度区間では図示のように点線が無理なく画けるので、これを基線にしてピーク面積をそれぞれ求め、補正係数として Fig. 2 中の 60° と 150°C との値の平均値 0.426 を採用し、計算したのが、各ピークの傍に記した熱量である。ここで注目したいのは、132.3~150.8°C 間の昇温時における質量減少である。質量はだらだらと減少し、100 分程待ったが止まらなかったので、ここで測定を打ち切った。132.3°C と 150.8°C の途中の温度で粘土粒子内での熱的变化が起ったように思われる^{5,6)}。61.4°C から 132.3°C までの減少質量は 0.316 mg であった。

Fig. 7 に示した大阪梅田粘土についても、実験測定の方法は大阪南港粘土の時と全く同様である。ただ、蒸溜水を注ぐ前の小皿に入れた粘土の乾燥重量 12.25 mg を、南港粘土の測定結果を参照して、142.5°C で定め

た事と、蒸留水を注いだ後、測定時間を短縮するために自然蒸発の止まるのを待たず、すぐ昇温して 60.5°C で質量減少の止まるのを待って測定を開始した点とが違っているだけである。そのせいか、この温度までの DSC 曲線は、Fig. 6 とくらべて、発熱側に比較的に大きく曲っているのがみられる。また、140.2°C 以上では、南港粘土の場合と同じように質量がだらだらと減少している事と、165.0°C および 185.1°C 定温時の DSC 曲線がほぼ水平で、ピーク曲線の面積を求めるための基線(点線)が画きにくいということをつけ加えておきたい。60.5°C から 140.2°C までの質量減少は 0.236 mg であった。

3. 実験結果の整理と考察

Fig. 6 あるいは 7 に示された変化は、定圧下における状態変化とみなすことができる。というのは、Fig. 1 でみられるように、石英ガラス管と熱天秤を収めてある円筒容器は O-ring によって連結され、一つの密閉空間を形成しているが、この O-ring のまわりには水道水を循環させているので、main heater の加熱によって粘土試料から蒸発した高温の水蒸気が、熱天秤室の円筒容器内に流入しようとする時には、ここで冷却され凝結するはずであり、またこの円筒容器は 1 でも述べたように、約 $(\pi/4) \times 15^2 \times 30$ c.c. ≈ 6 l の体積をもつものに対して、水蒸気となった吸着水質量は 5 mg 程度であり、その体積はたかだか、 $22.4 \text{ l} \times (5 \text{ mg}/18 \text{ g}) \times (373/273) \approx 8 \text{ c.c.}$ 程度と見積られるから、この装置の密閉空間の圧力は、天秤室内の圧力すなわち大気圧(1 気圧とみなす)に支配されると考えてもよいからである。したがって、Fig. 6 あるいは 7 の状態変化はすべて 1 気圧下の等圧変化とみなすことができ、そして各一定温度の最終状態では質量の変化も起こっていないから、結局この時には、石英ガラス管内の粘土試料のまわりは、1 気圧でその一定温度における飽和湿潤空気(100°C 以下の時)、あるいは過熱蒸気(100°C 以上の時)で囲まれており、粘土中の吸着水はこの雰囲気中の水蒸気と熱平衡になっていると考えられる。

飽和湿潤空気の蒸気分圧はその温度における飽和蒸気圧であり、またこの空気中に存在し得る蒸気飽和量は、全圧が 1 気圧であるから、各温度によって定まるはずである。したがって、ある温度の飽和湿潤空気からつぎの所定温度における飽和湿潤空気へ昇温させるのに必要な蒸発熱は、蒸発するのが通常水でありまた昇温が可逆的であるならば、飽和蒸気表あるいは Mollier 線図を用いて理論的に計算できる。1 気圧 100°C 以上の過熱蒸気についても、事柄は同じである。Fig. 6, 7 でおこなった各昇温区間の昇温率はすべて 1.25°C/min であり、この率の割りには対象とする系の熱容量が小さいことを考えると、この昇温操作は準静的におこなわれたとみなしてもよいであろう。問題は、蒸発するのが通常水ではなく、吸着水ということである。通常水では、1 気圧・100°C において蒸発すべき液体としての水は存在し得ないが、Fig. 6, 7 でみられるように、測定試料は 100°C 以上においても有意な質量減少を示している。140°C 以上での質量減少は粘土粒子自身の変化として除外されるにしても、100~140°C 間では水分の蒸発としか受け取れない質量減少である。おそらく、吸着水の entropy が通常水にくらべて低く、蒸発して entropy の高い水蒸気になるよりも液状で存在している方が、全体系の自由エネルギーを低くさせ得るという理由にもとづいているのであろう。

この吸着水の entropy を調べるために、吸着に関する熱力学を引用しよう⁷⁾。(吸着水+粘土粒子)を、まわりの飽和湿潤空気と平衡にある熱力学系と考え、空気は粘土粒子に吸着されないと仮定する。温度 T 、圧力 P の時に n_c モルの粘土と n_{ad} モルの吸着水とで体積 V の空間を占めるとすれば、この系の内部エネルギー E は

$$dE = TdS - PdV + \mu_c dn_c + \mu_{ad} dn_{ad} \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。ここに、 S はこの系の entropy、 μ_c 、 μ_{ad} はそれぞれ粘土、吸着水の化学ポテンシャルである。粘土が吸着水をもたず同じ温度圧力下で飽和湿潤空気と平衡している時の内部エネルギーを E_{0c} とすれば、同様に、

$$dE_{0c} = TdS_{0c} - PdV_{0c} + \mu_{0c} dn_c \dots\dots\dots (4)$$

S_{0c} , V_{0c} , μ_{0c} はそれぞれ, 粘土だけの場合の entropy, 体積, 化学ポテンシャルである。吸着水に関する熱力学的関数を

$$E_{ad} \equiv E - E_{0c}, S_{ad} \equiv S - S_{0c}, V_{ad} \equiv V - V_{0c} \dots \dots \dots (5, 6, 7)$$

で定義し, これらは吸着水だけに依存すると仮定しよう。(3)から(4)を引き, (5, 6, 7)を用いると,

$$dE_{ad} = TdS_{ad} - PdV_{ad} + (\mu_c - \mu_{0c})dn_c + \mu_{ad}dn_{ad} \dots \dots \dots (8)$$

この式が吸着水の状態変化を考察する場合の基本式である。(吸着水+粘土)とこれを囲む飽和湿潤空気とを合せた体積を V_2 , その内部エネルギーを E_2 としよう。この全系を昇温させるのに必要な熱量は, 状態変化の過程によってかわる。**Fig. 6, 7** で示された実験では, 等圧下で可逆的に昇温されたと考える。昇温のために加えられた熱量を dQ_2 とすると

$$dQ_2 = d(E_2 + PV_2) = dH_2$$

であり, この dQ_2 は, 粘土の昇温, 吸着水の昇温と蒸発および飽和湿潤空気の昇温に必要な熱量の総和であり, (2)式における $q_2 + q_D$ に相当する。昇温に際して粘土は不活性でその質量 n_c は変化しないと考えると

$$\begin{aligned} dQ_2 &= d(E + E_G^2) + Pd(V + V_G^2) \\ &= d(E_{ad} + E_G^2 + E_{0c}) + Pd(V_{ad} + V_G^2 + V_{0c}) \\ &= d(E_G^2 + PV_G^2) + d(E_{0c} + PV_{0c}) + dE_{ad} + PdV_{ad} \\ &= dH_G^2 + dH_{0c} + TdS_{ad} + \mu_{ad}dn_{ad} \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

ここに, subscript G は飽和湿潤空気に関する量を示すための記号であり, superscript 2 は測定試料側を示すための記号である。標準試料側では吸着水はないと考えるから, (9)式と同じように考えて,

$$dQ_1 = d(E_1 + PV_1) = d(E_G^1 + E_{0r}) + Pd(V_G^1 + V_{0r}) = dH_G^1 + dH_{0r} \dots \dots \dots (10)$$

H_G を空気と水蒸気のモル数 n_A と n_S で表わそう。いずれも完全気体と仮定すると,

$$H_G^1 = n_A^1 h_A + n_S^1 h_S, H_G^2 = n_A^2 h_A + n_S^2 h_S \dots \dots \dots (11, 12)$$

となる。ここに, h_A , h_S はそれぞれ, 空気, 水蒸気のモルエンタルピーである。また, これらの分圧 P_A , P_S の比は Dalton の分圧則から

$$(P_A/P_S) = (n_A/n_S) \dots \dots \dots (13)$$

となり, 全圧一定のもとでの飽和湿潤空気においては, この比は温度のみの関数となる。さらに考察を進めるために, 吸着水の蒸発が定圧定温下でおこなわれると仮定しよう。この際には, h_A や h_S は一定となり,

$$dH_G^1 = h_A dn_A^1 + h_S dn_S^1, dH_G^2 = h_A dn_A^2 + h_S dn_S^2 \dots \dots \dots (14, 15)$$

したがって,

$$dQ_2 - dQ_1 = h_A d(n_A^2 - n_A^1) + h_S d(n_S^2 - n_S^1) + d(H_{0c} - H_{0r}) + TdS_{ad} + \mu_{ad}dn_{ad} \dots \dots \dots (16)$$

吸着水を定圧定温下で蒸発させるという操作は, dn_{ad} の吸着水を定圧下で水蒸気に膨張させるに必要なだけの熱しか与えないという操作であり, 差動熱量天秤を実際に操作させる場合を考えると, 昇温率 a を無限小にして加熱するという場合に相当する。式で表わせば, (2)式から(1)式を引き, $T_1 = T_2$ とおけば

$$(q_2 + q_D - q_1)dt = (C_2 + C_{clay} - C_1 - C_{ref} + c_w m) dT_2 - Ldm \dots \dots \dots (17)$$

となり, (16)式において, $dn_A^2 = dn_A^1$, $dn_S^1 = 0$, $dn_S^2 = -dn_{ad}$ と考え, $d(H_{0c} - H_{0r})$ を(17)式の右辺第一項に対応させれば, (16)と(17)は全く同等の式となり,

$$h_S dn_S^2 + TdS_{ad} - \mu_{ad}dn_{ad} = -Ldm \dots \dots \dots (18)$$

が得られる。平衡状態では,

$$\mu_{ad} = \mu_s = h_s - T s_s \quad \dots\dots\dots (19)$$

であり, また, 定温定圧下では

$$dS_{ad} = \left(\frac{\partial S_{ad}}{\partial n_{ad}} \right)_{P,T} dn_{ad} = -s_{ad} dn_s \quad \dots\dots\dots (20)$$

と表現できる。ここに, s_{ad} は吸着水の微分モルエントロピーである。 m を水の分子量で割ったものが n_{ad} であり, これにならって, L も分子蒸発熱で表わすと,

$$L dn_s = T(s_s - s_{ad}) dn_s \quad \dots\dots\dots (21)$$

となり, 蒸発熱の測定から吸着水の entropy を求める式を得ることができた。

Fig. 6, 7 の結果から蒸発熱を求めるために, 図中の各一定温度とすぐ上の一定温度との間の質量減少を測定し, この減少質量で対応する DSC 曲線のピーク熱量を割って, この単位質量当りの熱量を, 両定温度の平均温度における吸着水の蒸発熱量と考えた。

Fig. 8 はこして求めた蒸発熱と平均温度との関係を示したものである。両試料粘土ともほぼ同じ値を有していることがわかる。大阪梅田粘土の 140.2~165.0°C 間の蒸発熱は減少質量が定められないので, この図には記入していない。同図には, 飽和蒸気表から得られる通常水 (bulk water) の蒸発熱, すなわち H_2O の液体と気体との単位質量当りの enthalpy の差を温度

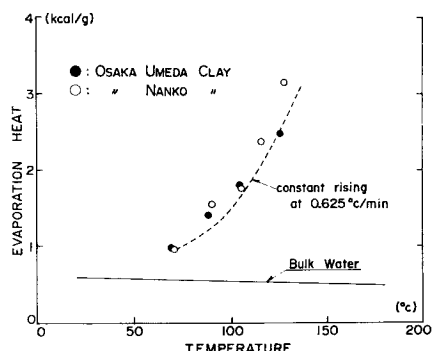


Fig. 8 Evaporation heat of adsorbed water on sample clays determined from TG-DSC record.

Table 1. The values of entropy of water adsorbed on clay sample calculated from the measurement of evaporation heat with TG-DSC apparatus.

	Osaka Nanko Clay				Osaka Umeda Clay			
Range of temperature	61.4 79.0	79.0 100.1	100.1 109.5	109.5 121.2	60.5 78.0	78.0 98.2	98.2 109.8	109.8 140.2
Mean temp. t (°C)	70.2	89.6	104.8	115.4	69.3	88.1	104.0	125.0
Mean temp. T (°K)	343.4	362.8	378.0	388.6	342.5	361.3	377.2	398.2
Total heat of evap. (mcal)	143	138	64.6	54.6	96.7	93.1	37.6	96.1
Mass diminution (μ g)	150	90	37	23	100	67	21	39
L_{ad} (cal/g)	953	1533	1746	2374	967	1390	1790	2464
L_b (cal/g)	556.9	544.8			556.6	546.1		
$\Delta L/T$ (cal/mol°K)	20.7	49.0			21.6	42.1		
s_b (cal/mol°K)	18.6	19.6			18.5	19.5		
$s_{ad} = s_b - (\Delta L/T)$	-2.1	-29.4			-3.1	-22.6		
L_{ad}/T (cal/mol°K)			83.2	110.0			85.5	111.4
s_v (cal/mol°K)			46.3	46.5			46.3	46.8
$s_{ad} = s_v - (L_{ad}/T)$			-36.9	-63.5			-39.3	-64.6
d (Å)	17	9	4	2	19	10	5	3

Abbreviation, L_{ad} : evaporation heat determined with TG-DSC, L_b : evaporation heat of bulk liquid water at saturation temperature, s_b : entropy of bulk liquid water at 1 atm., s_v : entropy of super heated steam at 1 atm.

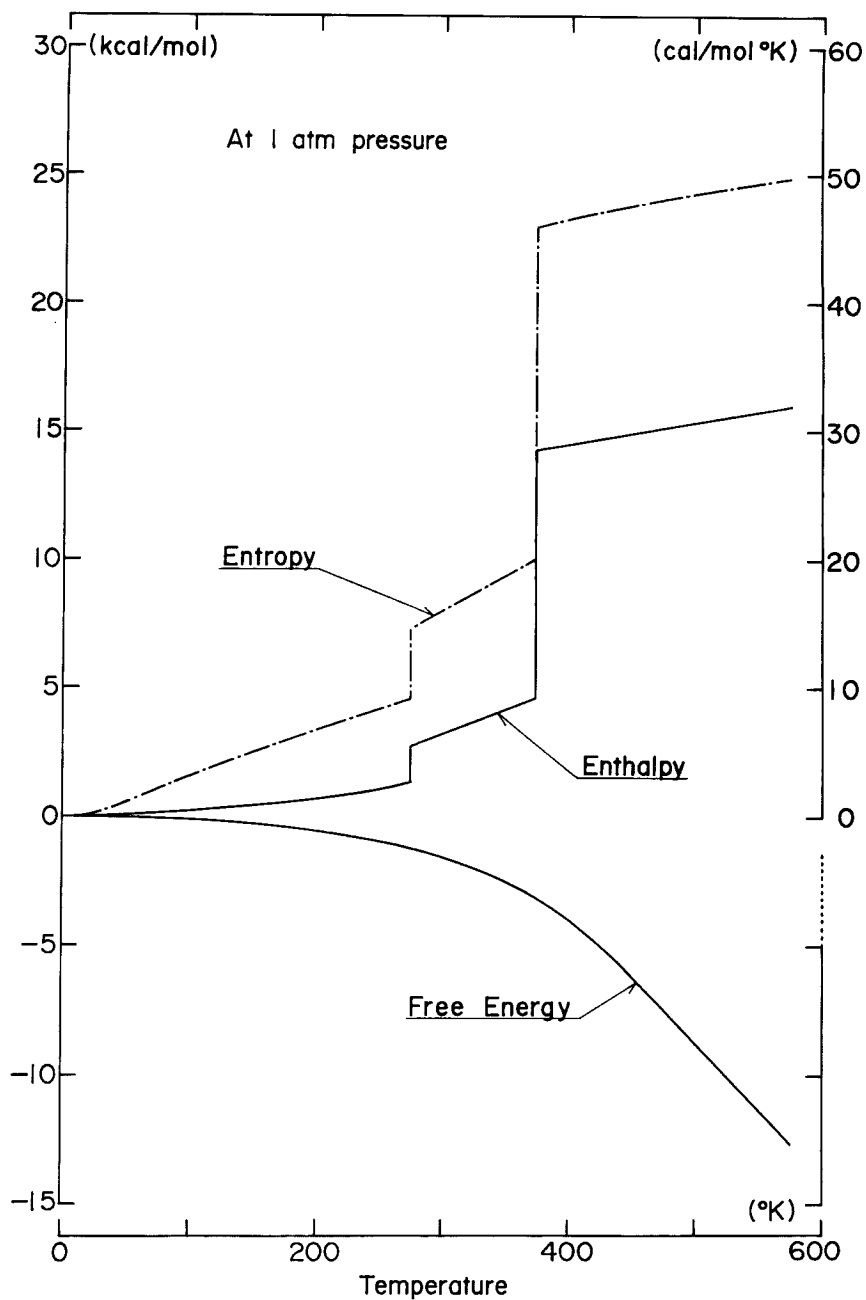


Fig. 9 Thermodynamic properties of bulk water at 1 atm pressure, referred to the ice at 0°K (from Dorsey).

の関数として実線で画いておいた。100°C 以下の湿潤空气中で水分が蒸発する場合には、通常水ならば、この実線で示された蒸発熱で蒸発するはずである。したがって、100°C 以下の温度においては、測定蒸発熱と実線との差は、吸着水が bulk water にくらべて、この差だけ低い enthalpy 状態にあったと解釈できる。Table 1 はこの考えに沿って、両試料粘土の各平均温度における蒸発熱 L_{ad} と bulk water の蒸発熱 L_b との差 $\Delta L \equiv (L_{ad} - L_b)$ を計算したものである。(21)式を用いて表現すれば、

$$\Delta L = (L_{ad} - L_b) = T[(s_s - s_{ad}) - (s_s - s_b)] = T(s_b - s_{ad})$$

となり、吸着水の entropy が bulk water の entropy s_b にくらべて低くなっている量を与えてくれる。Fig. 9 は、1気圧下における bulk water の熱力学的関数を、絶対零度を基準にして計算されたものである^{8,9)}。この図から s_b を読みとり、 $s_{ad} = s_b - (\Delta L/T)$ を計算すると、Table 1 にみられるように、負の値になった。

100°C 以上においては、水は過熱蒸気となるので、この温度以上の s_{ad} については、 s_s を Fig. 9 中の気体域の値 s_v とおいて、(21)式から直接計算した。結果は表でみられるとおり、同じく負の値である。

Table 1 には、試料粘土の吸着水層厚 d の推定値も加えておいた。これは、大阪南港粘土では 132.3°C で乾燥重量 18 mg、大阪梅田粘土では 140.2°C で 12.2 mg と置き、またこれら粘土の比表面積を 10 m²/gr と仮定して計算したもので、この実験で測定した蒸発熱が何分子層厚位の所で測ったのかという目安を示したかっただけのことである。

まえがきで述べた R. T. Martine の報告中には、水蒸気の等温吸着の実験結果を用いて、吸着水の微分モルエントロピ s_{ad} を求た結果が紹介されている。その中には、 $(s_{ad} - s_b) = -25 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$ という値も見出される。しかし、 $(s_{ad} - s_b) \approx -60 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$ という値が正当な値であるかどうかについては、もっと検討しなければならないと思っている。DSC ピーク熱量は等温状態で求めたものではなく、定温度間での平均蒸発熱と見るべきものである。式の取り扱いで最も懸念される点は、(16)式と(17)式を対応させる時に、 $dn_s^1 = 0$ と置いたことであろう。この仮定は、標準物質や測定試料をのせる受け皿のまわりの雰囲気水蒸気がすべて compensating heater による加熱量で生成されるという差動熱量計の機能にもとづいて置かれたが、実際には main heater による加熱も相当に考えられる。 dn_s^1 が零でないときには L_{ad} は小さくなるはずである。湿潤空気の加熱が差動熱量天秤の記録にどのように表われるかをもちと検討し、粘土湿潤熱の測定とも平行して、この装置を用いて吸着水 entropy を正確に測定できるよう今後の研究を進めたい。

参 考 文 献

- 1) Warkentin, B. P. and R. N. Yong: Shear Strength of Montmorillonite and Kaolinite related to Interparticle Forces, 9th Nat. Conf. Clay and Clay Minerals, Pergamon press, 1962, pp. 210-218.
- 2) Martine, R. T.: Adsorbed Water on Clay; A Review, 9th Nat. Conf. in Clay and Clay Minerals, Pergamon Press, 1962, pp. 28-70.
- 3) Murayama, S. and T. Shibata: On the Rheological Characters of Clay, Trans. of TSCE, No. 40, 1956, pp. 1-31.
- 4) サモイロフ著・上平恒訳：イオンの水和—電解質水溶液の構造—, 地人書店, 1957, pp. 49-71.
- 5) Mackenzie, R. C.: Differential Thermal Analysis, Vol. 1, Academic Press, London and New York, 1970, pp. 539-551.
- 6) 須藤俊男：粘土鉱物, 岩波全書178, 1966, pp. 123-127.
- 7) ヤング・クロウエル著・高石哲男・古山昌三訳：ガスの物理吸着, 産業図書, 昭42.9, pp. 59-69.
- 8) Dorsey, N. E.: Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Publishing Corp., New York, 1940, pp. 264-265, 479-481, 593-594.
- 9) Eisenberg, D. and W. Kauzmann: The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford, 1969, pp. 92-105.