

(堀場信吉) ベルテローの熱化學より現代の熱化學へ

(1)

ベルテローの熱化學より 現代の熱化學へ (講演)

堀 場 信 吉

本誌一部の讀者の希望により本誌の數頁を割いて研究的記事以外幾分通俗的化學記事を載する事にした。本編は Marcellin Berthelot (1827—1907) の生誕百年の記念講演會に於ける舊稿である。

學界の偉人ベルテロー先生の偉大なる人格業績に就ては只今總長から御話がありましたが私はベルテロー先生の業績の中最も化學の進歩に貢獻のあつた而して又同先生の最も力を致された問題の一つである熱化學に就て先生の偉業の趾を忍び而して又其の研究から如何にして今日の熱化學が生み出されたかに就て暫く考へて見度いと思ひます。これは先生の生誕百年を記念する事に於て吾々の最も愉快なる仕事の一つと思ひます。

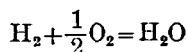
誰かが申した事でありますか人間が他の動物と異なる様に發達したのは火を作る事を見出したからであると云つてゐます。實際古代に於ては火と云ふものは極めて大切なものであつた。古代の人類は恐らくは天然自然に生じた火を捉へて其を大切に保存して之を利用したものでありしやう。従つて火は非常に貴いもの即ち神として崇めた事は何處の國民にも原始時代にはあつた事であります。偕て其の火を人間が摩擦や其の他の方法で容易に作る事を見出して此を日常生活に利用して人類の生活が段々と向上發展したのであります。其の火と云ふものは云ふまでも無く燃燒と云ふ化學反應であつて火

(2) (堀場信吉) ベルテローの熱化学より現代の熱化学へ

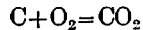
の利用は化学反応によつて發現するエネルギーの利用に他ならないのであります。實際現代の文明も實にこの化学反応のエネルギーの利用の他でないと云ふ事が出来ます。

化学反応の中には未だ人間の力でコントロール出来ないものが多い。即ち生物の生活現象の如きやはり化学現象の他ならないのでしやうが今日の學術の進歩を以つてしては尙ほ其の一端を窺ふのみで尙ほ大なる神秘の世界でありますが人間が人爲的即ち人間の力で化学反応を應用してゐるのに二様の種類があります。一つは物質間の化学反応を應用して新しく人間に必要な物質を造ると云ふ事です。染料の合成とかセメントを造るとか人造絹糸を作るとか云ふ事です。他は化学反応によつて生ずるエネルギーの利用即ち燃焼とか爆發とかであります。前者の化学反応の利用は近代生活に益、重要を加へて参りましたが後者は實に近代文明を生み出した源であります。

化学反応を吟味するにも等しくこの二様の見方があります。一つは化学反応で何ふ云ふ風に物質が變遷するか。他は其の化学反応に伴ふエネルギーの變遷が如何と云ふ問題であります。例へば酸素と水素から水が出来る。

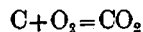


出来た水は酸素・水素とは全々異つた新しい物質である。この反應を酸素・水素から水が出来る。又何様の條件で何程の水が出来るかと云ふのが一つの吟味法で、又一方酸素と水素が作用して水が出来るが其の時非常のエネルギーを外に出す、其のエネルギーの變遷は如何と云ふのが他の吟味の方法であります。炭素と酸素との化合に於ても同様であります。



炭素は燃えてあと方も無く二酸化炭素なる瓦斯に變る。此の際前の例と同様多大のエネルギーを外に出す。此の熱が先に問題とした燃焼の熱であります。之から見ると化學反應は化學反應で新しい物質を生成する事のみではなく其の化學反應に伴ふエネルギーの變化と云ふ事が非常に重大の事である事が解ります。凡ての化學的反應にはこのエネルギーの變化が伴ひます。又物質の状態變化例へば固體が液態になり又氣態になる時の如き又同素體間の變化、又溶解の現象の如き凡てエネルギーの變化が伴ふものであつて、其のエネルギーを熱として測定し研究するのが所謂熱化学であります。この熱化学は實にベルテロー先生によつて始めて大成された化學の一大部門でありまして其れが化學上いかに意義の深いものであるかは今更多言を要しないと思ひます。

今再び簡單なる



なる化學反應に注目して見ます。この一つの化學反應に於て自然の二大法則が明かに解る。

I 物質不滅の定律

これは中學化學教科書の第一頁にあります。炭素が燃えて無くなつた様に見へるが然し無くなるのでは無く化學反應の前後に於て其に與る物質の質量は不變である。何の様な複雑な反應でも又何の様の微妙の反應でも吾人の經驗の範圍に於ては此の法則は正しいものであります。

II エネルギー不滅の法則

エネルギーは無から生じない。又あるエネルギーは決して消失し

(4) (堀場信吉) ベルテローの熱化学より現代の熱化学へ

ない。 $C + O_2 = CO_2 + \text{熱}$ の此の熱は此の反應で新しく生じたエネルギーでは無い。始めから炭素・酸素に含まれてゐたエネルギーと新に出来た二酸化炭素の有するエネルギーとの差が熱として外に現れたと云ふ事の他に過ぎないのであります。化學反應によつて新しくエネルギーを作り出したと云ふものでは決して無い。此の法則も理屈では無く吾人が經驗上得た宇宙の法則であります。

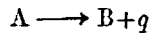
此のエネルギー不滅の法則は吾人は熱力学の第一法則と申して居るものでありまして此の法則を熱化学の問題に實地に應用して種々の化學反應に就て其の熱の出入を定量的に測定並に計算したのはベルテロー先生の業績であります。

マースレン・ベルテローが熱化学の研究を始めたのは1865年かれが三十八歳の時からの事であります。此の時彼は彼以前の熱化学の仕事をつまみ理論的の論議を與へ其の後八年を経て彼の實驗的の仕事が始まり約二十年間経續して實に厩大なる研究成績を残したのであります。

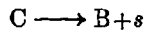
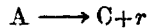
近世化学は十八世紀の末から十九世紀の始めにかけて異常なる發展を致しました。ベルテローの熱化学的研究を始めた年を1865年とする時其の翌年 Kekulé がかの有名なるベンゼンの構造論を出して有機化学の非常なる進歩發達をせしめた時でありベルテローが彌熱化学の實驗に着手して後に述べるベルテローの法則を益主張したのを1875年とすると丁度 van't Hoff がかの有名なる立體化学の論文を書いた時の事であり、大化学者 Liebig が七十一歳にして死んだ(1874)時分の事である。此れだけの話で其の時代の化学の歩みが解る事と思ひます。熱化学は今日の物理化学の重要な一部門であります但其の頃には今日の所謂物理化学と云ふものは未だ體形を整へて居らなか

つたので此の時から約十年の後 van't Hoff の溶液論 (1885) Arrhenius の電離説 (1887) Nernst の電溶圧論 (1888/69) 等からして今日の物理化学が組み立てられたのでベルテローは實に今日の物理化学の先驅者であります。

ベルテローの熱化学の法則と云ふのは第一はエネルギー不滅の法則を化学反應に應用したものである。化学作用が外に向つて仕事をしない時其の熱効果は系の始めと終りの状態にて定まり其の道行には關係しないと云ふ事である。



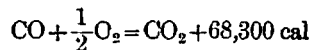
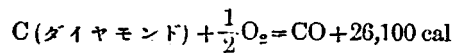
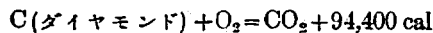
A が B に變り q なる熱を出す。今



即ち A が C になり r なる熱を出し又 C が B になり s なる熱を出すとする時

$$r+s=q$$

であると云ふのである。これはベルテロー以前に既に Hess が 1840 年に述べた事であるがベルテローが實驗的に此の法則を明にしたのであります。これはエネルギー不滅の法則から考へて見たら明かな事である。例を擧げて見れば



第二の法則は所謂吾人がベルテローの法則と稱へるもので最も有名のものであります。即ち

(6)

(堀場信吉) ベルテローの熱化学より現代の熱化学へ

外よりエネルギーの助けなしでは一般に化学反応は極大量の熱を出す成生物を作る様な系に向ふ。簡単に云へば化学反応は熱を出す方向に進むと云ふ事で、言ひ換ふれば化学親和力の尺度が化学反応で生ずる熱と云ふ事になります。實際吾人の経験では室温では大多數の化学反応は熱を出す方向に進むものであり即ち出熱反応が自然に進行する。而してその反応で生ずる熱の量が親和力の尺度になる事は次の例を取つて見ても解る。今カルシウム・鉛・水銀の酸化物の生成熱を見る。

	CaO	PbO	HgO
生成熱	131,000 cal	50,000 cal	31,000 cal

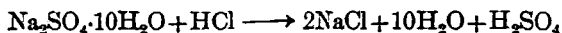
CaO は水素氣流中にて赤熱しても分解せぬ。PbO はそれ自身を熱しても分解せぬが水素氣流中では分解する。HgO はそれ自身を熱しても分解する。即ち此等の金属と酸素との親和力は大體その酸化物の生成熱の順序になつて居ます。

惜而ベルテローは此の法則の証明の爲めにかの驚くべき廣範圍に亘る熱化学的測定を行つたのである。即ち各種物質の比熱の測定、燃燒熱、生成熱、溶解熱等非常なる多數の研究業績を發表して居る。其の結果は 1897 年 *Thermochimie, Données et Lois numériques*, 二卷各冊 800 頁以上のものにまとめられて居る。此の大きい書物がことごとく熱値の測定の結果であり又熱値は一個の數値を與へるにも極めて大なる努力の要する研究である事を思ふと其の努力が如何に大きいものであつたかが想像出來ます。

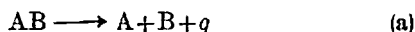
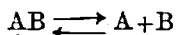
熱化学數値の測定に就ては獨乙ではベルテロー以前から J. Thomsen が研究をはじめてゐた。然し Thomsen の方は只一人で研究を續けて居つたのに反してベルテローは澤山の弟子と共に非常に多くの研究

をしたのであります。然し今日の熱化学的の数値は今尚ほその大部分はこの二學者の研究に負つてゐるのであります。ベルテローの研究の目的は勿論彼れの法則の證明にあつたが學界に残した不滅の効績は實に其の實驗數値であります。而して其等の數値が其の後の化學の研究に如何に重要な効果を齎したかは今此處に述べる迄も無い明かな事と思ひます。尚ほ此處に一言して置きたいのはベルテローが熱化学測定に用ゐた装置の中で特に燃燒熱の測定に用ゐた器で今にベルテローのボンブと稱して現に燃燒熱の測定には之を用ゐてゐます(説明除く)。

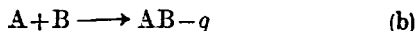
偕て今迄に述べましたベルテローの法則は全く疑義なしに受け入れられるものでしょうか。自然に進行する化學反應は全く出熱反應のみでしょうか。否實際吸熱反應も存在して居る。例へば寒冷劑として



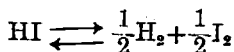
の反應の如き吸熱反應である。又一般に解離反應に於て



(a)の反應で q の熱を出したとする時その反對に



(b)の反應に於ては q の熱を吸収すべき筈である。(b)の反應は明かに吸熱反應でなくてはなりません。實際の例を採つて見ませふ。



X を HI の解離度とする時

°度

X

280

0.17803

—(講演)—

(8)

(堀場信吉) ベルテローの熱化学より現代の熱化学へ

360	0.19700
460	0.22535
520	0.24483

此の表から明かな如く低い温度では HI が安定であり高温度になるに従つて多く分解する。而して HI の生成熱は極めて小で 320° 以下では吸熱反應であり其れ以上では出熱反應である。従つて反應熱は明かに水素と沃素との親和力を示して居りませぬ。水も同様高温度では分解する。

	1000°	1500°	2000°	2500°
分解率	0.00003	0.9221	0.5880	3.98 %

即ち高温度では $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ が自然に進行するのであります。

さればベルテローの述べた如く一般に化学親和力をその反應熱で測る事は出来ませぬ。

水は高きより自然に低きに流れます。即ちポテンシャルエネルギーが極少になる様に進みます。此れと類似的に熱も温度の高い處から低い處に流れます。之は自然に行はれる法則であつて宇宙間の變化がより安定の状態に進むと云ふ事を示すものであります。此れは前述のエネルギー不滅の法則には含まれて居ぬ宇宙間の別の法則であります。吾人は此の法則を熱力學の第二法則と稱へます。

化学反應も自然に行はるゝ變化であつてこの宇宙の大法則に支配されてゐます。化学反應が最も安定なる系に進むのは必しも熱を多く出す系へと進むのではなく外に向つて仕事を成し得る言ひ換へると系の自由エネルギーの極少になる様に進むのである。外に向つてなす極大仕事の量又は自由エネルギーの減少が其の系の親和力の本當の尺度であります。此の事は 1883 年 Van't Hoff によつて始めて明か

にされました。

これは今日正しい化学親和力の尺度とされてゐますが今これを委しくどの様にして測定し得るものであるかを申しあぐる時間がありません。

さて然らばベルテローの法則は全く誤りであつたでしやうか。實際上大多數の自然に進む化学反応が出熱反応であると云ふ事又多くの場合は大凡の親和力がその反応熱で推定が出来る事等を考へて見ると其處に何等かの眞理が存在して居らねばなりません。Nernstの炯眼がよくこの宇宙の眞理を洞察する事が出来て1906年ベルテローの法則は絶対零度附近に於て正しい(但し固態液態系に於て)と考へた。此れにも又理屈は無く經驗的事實として考へたのでありまして此の法則で前に述べたベルテローの法則に對する困難の點を全く除き去る事が出来て化学親和力と云ふものの性質を益、明かにする事が出来る様になつたのであります。此のネルンストの法則を吾人は熱力学の第三法則と稱へます。

この法則も今委しく述べる時間はありませんがネルンストの熱定理から化学親和力を熱値から計算が出来る様になりました。

$$A+B=C$$

と云ふ反応があつたとする。其の親和力はネルンストの法則から

$$\text{親和力} = \frac{\text{絶対零度に於ける反応熱}}{T} + \sum \text{各成分 (A, B, C) の比熱に関する項} + \sum \text{各成分 (A, B, C) の化学恒数の和}$$

の形で求められる。

一體吾々物理化学を究めてゐる者の理想は凡ての化学反応が理論的に解釋を下し得る事であります。即ち上記形の反応であつたらA, B, Cと云ふ物質の特性から上記の反応が與へられた條件で何れだけ進行するかと云ふ事をA, B, Cの物質の特性から實驗の數値をまた

(10)

(堀場信吉) ベルテローの熱化学より現代の熱化学へ

ず計算の出来る事であります。之れにはネルンストの法則は實にその理想に進むべき一大進歩を示して居ります。

上に挙げた式を見ましても明かである如く化学親和力を示す式の第二、第三項は共に反應に係る各成分の特性のみに關して居るもので成分相互間の關係の數値は含んでゐません。只第一項のみは今の處ある溫度の實驗的の反應熱から求める他に充分の方法がありません。これも將來は各成分の特性から算出が出来て化学親和力が全く理論的に與へられる日が来るかも知れません。

かくの如くベルテローの熱化学は其の炯眼よく宇宙の眞理を洞察して後に續く碩學によつて其の効績を益々盛大ならしめて現代の熱化学に及んでゐるのであります。

今や私はベルテロー先生によつて築き上げられた熱化学の大殿堂が其の後段々と増築改築されて今日の立派なる熱化学が出来上つた事の大略を述べ終りました。

實に偉人の業績は驚くべきものであります。今日吾々ベルテローの法則を聞かされてもさのみも驚きもしません。然し當時なほ極めて實驗的事實の少なかつた際ベルテロー先生の大遠見は實に先生の大事業となつて科學の歴史に不滅の業績を残されたのであります。佛の大哲學者 Bergson は申しました。事物の真相に達するには分析方法のみではいけない。別に直覺の力によらなければ駄目であると。この Bergson の直覺と云ふは吾人の精神生活の中自然法則以上の Creative の力のある事を述べたので科學的研究とは別であります。がベルテロー先生の研究の態度を見るとやはり其處に直覺が働いてゐる様に見えます。其によつてベルテロー先生は只今述べた熱化学以外に此からの諸講演に述べられる色々化学の基礎になる諸方面の

偉大なる研究を致されたのであると思へます。

ベルテロー先生生れて今や百年、百年の歳月は決して短かくはない。其の間たへず幾多の學究が幾多の研究をして自然の眞理を益々明かにして來たと云へ宏大なる自然の沈黙は永遠につゞく様に見へます。吾等自然科学研究に志すものベルテロー先生の後に従ひ自分の力の限りに於て自然の秘密の扉を幾分でも開く事に勉めたいと思ひます。