

---

<b>1 熱力学と熱測定</b>	<b>1</b>
------------------	----------

---

1.1 実験化学における熱力学と熱測定	1
1.1.1 熱力学の歴史と役割	1
1.1.2 熱測定的重要性と役割	6
1.2 熱力学データの取扱いと発表形式に関する国際基準	9
1.2.1 精度と確度	10
1.2.2 結果の表示法	11
1.3 熱力学データベース	14
1.3.1 状態関数としての熱力学データ：測定と評価の特徴	15
1.3.2 熱力学データベース評価活動	19
1.3.3 熱力学データベースとはなにか：その発展形態について	21
1.3.4 熱力学データベースの利用法	22
1.3.5 熱分析と平衡論の利用	24

---

<b>2 温度測定</b>	<b>27</b>
---------------	-----------

---

2.1 はじめに	27
2.2 温度測定の原理	28
2.3 温度計の種類とその留意点	29
2.3.1 抵抗温度計	29
2.3.2 抵抗温度計の取扱い	31
2.3.3 熱電対	33
2.3.4 放射温度計	35
2.3.5 ガラス製温度計	37

2.3.6	温度計の校正	37
2.4	特殊な温度測定	38
2.4.1	非接触温度測定	38
2.4.2	極低温温度測定	39
2.4.3	強磁場中での温度測定	40

## 3 熱分析 41

3.1	概説	41
3.1.1	熱分析の定義	41
3.1.2	種々の熱分析	43
3.2	データの取扱いと国際基準，標準化，標準サンプル	47
3.2.1	データの取扱いと国際基準	47
3.2.2	標準化	50
3.2.3	標準サンプル	52
3.3	示差熱分析と示差走査熱量測定	53
3.3.1	原理	53
3.3.2	測定操作	58
3.3.3	応用	62
3.4	温度変調示差走査熱量測定	68
3.4.1	温度変調示差走査熱量測定の概要	68
3.4.2	測定	70
3.4.3	データ解析の方法と測定例	70
3.5	外場下熱分析	74
3.6	高感度高分解能示差熱分析	78
3.7	走査型プローブ顕微鏡を利用した局所熱分析	81
3.7.1	はじめに	81
3.7.2	AFMによる熱画像計測	82
3.7.3	SThMによる局所熱分析	84
3.7.4	おわりに	87

## 4 非反応系のカロリメトリー 89

4.1	概説	89
4.1.1	カロリメーターの分類	89
4.1.2	カロリメーターの選択と注意点	93

4.2	熱容量測定	95
4.2.1	断熱法	95
4.2.2	緩和法	106
4.2.3	AC カロリメトリー	112
4.2.4	レーザーフラッシュ法	117
4.2.5	流体試料用フロー法	123
4.3	温度ジャンプカロリメトリー	135
4.3.1	高温試料投入型熱量計	135
4.3.2	低温試料投入型熱量計	141
4.3.3	熱容量の導出	143
4.3.4	温度ジャンプカロリメトリーの応用	145
4.4	蒸発熱測定	147
4.4.1	蒸発熱	147
4.4.2	直接測定の原理	148
4.4.3	断熱型熱量計による蒸発熱測定	150
4.4.4	伝導型熱量計による蒸発熱測定	151
4.4.5	その他の蒸発熱測定法	152
4.4.6	間接的な蒸発熱の決定方法	153
4.5	昇華熱測定	154
4.6	混合熱測定	156
4.6.1	非熱量測定法	157
4.6.2	直接熱量測定法	158
4.6.3	混合熱熱量計周辺機器の準備と使用法	162
4.6.4	混合熱測定の実際と低温・高温測定および高圧測定	164
4.6.5	フロー型熱量計による混合エンタルピー測定の実際	165

---

## 5 非反応系の特殊なカロリメトリー

171

---

5.1	極低温での熱容量測定	171
5.1.1	極低温測定の注意点	171
5.1.2	冷凍装置	173
5.1.3	極低温カロリメトリーで使用される温度計	174
5.1.4	極低温での各種熱容量測定法	175
5.2	高温での熱容量測定	178
5.2.1	断熱法	178
5.2.2	直接加熱法	180

5.2.3	冷却法	183
5.3	熱容量スペクトロスコープ	185
5.4	凝縮気体および蒸着試料カロリメトリー	190
5.4.1	凝縮気体用熱量計の実例	190
5.4.2	蒸着試料用熱量計の実例	192
5.4.3	熱容量値の求め方	194
5.5	磁場下での熱容量測定	195
5.5.1	磁場の発生, 試料空間, 均一性	196
5.5.2	磁場下熱容量測定で用いる温度計	197
5.5.3	磁場下温度校正	198
5.5.4	磁場中熱容量測定を行う上での注意	199
5.6	高圧下での熱容量測定	199
5.6.1	断熱法	200
5.6.2	示差走査法(DSC)	203
5.6.3	交流法	204
5.6.4	パルス法・ホットワイヤー法	204
5.6.5	その他の方法	205

---

## 6 反応系のカロリメトリー

207

6.1	概説	207
6.1.1	熱力学的意義	207
6.1.2	反応熱測定にあたって	208
6.1.3	反応熱測定用熱量計設計の注意と検定	211
6.2	燃焼熱測定	213
6.2.1	測定原理	216
6.2.2	固定試料の燃焼熱測定装置	218
6.2.3	試料と測定法	220
6.3	液-液および固-液反応熱測定	223
6.3.1	生成エンタルピーからの反応熱評価法	223
6.3.2	反応熱測定法	224
6.4	気-固反応熱測定	229
6.4.1	熱量計およびカロリメトリー	229
6.4.2	気体定量系	233
6.5	滴定カロリメトリー	235
6.5.1	滴定カロリメトリーの特徴	235

6.5.2	滴定カロリメトリーの測定装置	235
6.5.3	結合反応のシミュレーションと滴定カロリメトリーの適用可能範囲	237
6.5.4	滴定カロリメトリーの測定の実際	239
6.5.5	滴定カロリメトリーの測定データの解析の実際	240
6.5.6	滴定カロリメトリーの測定上の注意点	241
6.5.7	滴定カロリメトリーの測定データの解析上の注意点	243
6.6	高温での反応カロリメトリー	244
6.6.1	双子高温微少熱量計	244
6.6.2	1500℃以上まで使用できる双子高温熱量計	248

## 7 界面現象のカロリメトリー

249

7.1	固体の表面エネルギー	250
7.1.1	表面エネルギーと表面自由エネルギー	250
7.1.2	表面エネルギーの測定	250
7.2	浸漬熱と吸着熱	252
7.3	浸漬熱の測定	254
7.3.1	浸漬熱測定用熱量計	254
7.3.2	浸漬熱測定における問題点	259
7.4	吸着熱の測定	263
7.4.1	吸着熱の定義	263
7.4.2	吸着熱の測定(間接法)	265
7.4.3	吸着熱の測定(直接法)	266
7.4.4	気体の吸着熱測定における問題点	272
7.5	溶液からの吸着熱の測定	275
7.5.1	溶液からの吸着熱測定に用いられる熱量計	275
7.5.2	溶液からの吸着熱測定における問題点	276
7.6	吸着分子膜の熱測定	277
7.6.1	Rappらの熱量計	277
7.6.2	Dashらの熱量計	279
7.6.3	稲葉らの熱量計	280
7.6.4	Chanらによるac法の熱量計	282

## 8 バイオカロリメトリー

285

8.1	概説	285
-----	----	-----

8.2	生体分子の安定性と熱測定	287
8.2.1	生体分子の立体構造変化と熱力学量変化	287
8.2.2	立体構造変化の可逆性と平衡の確認	288
8.2.3	生体分子の熱容量	289
8.2.4	等温酸滴定熱量測定法 (IATC) による立体構造転移の観測	293
8.2.5	単量体タンパク質の多状態転移	295
8.2.6	多量体タンパク質の熱転移	296
8.2.7	DNA 二重らせん構造の熱転移	297
8.2.8	リン脂質膜の熱転移	299
8.3	生体分子間相互作用の熱測定	301
8.3.1	高精度滴定型熱量計	301
8.3.2	生体分子間相互作用	305
8.4	関連した熱力学的測定：部分体積と圧縮率	310
8.4.1	部分体積の測定	310
8.4.2	圧縮率の測定	313
8.5	触媒作用の熱測定	316
8.5.1	酵素反応	317
8.5.2	酵素反応の速度論	318
8.5.3	緩衝液の選択	319
8.6	細胞・微生物の熱測定	321
8.6.1	進化の指標としての生体の熱生成	321
8.6.2	動植物細胞と病態分析への応用	322
8.6.3	微生物細胞における熱化学	322
8.6.4	微生物増殖活性の計測とその応用	323
8.6.5	食品腐敗の計測と予測食品微生物学への応用	324
8.7	生体の熱測定	326
8.7.1	筋収縮の熱測定	327
8.7.2	ミトコンドリア電子伝達系	327
8.7.3	クロロプラスト	328
8.7.4	植物種子	328
8.7.5	昆虫の変態	329

---

## 9 平衡蒸気圧の測定

331

9.1	概説	331
9.1.1	まえがき	331

9.1.2	平衡蒸気圧と熱力学量との関係	331
9.1.3	蒸気圧の温度表示式	333
9.1.4	圧力の単位	333
9.2	一成分系(その1—水溶液および有機物質)	334
9.2.1	圧力測定装置	334
9.2.2	静止法による蒸気圧決定	335
9.2.3	動的方法による蒸気圧決定	336
9.2.4	水溶液の蒸気圧測定	338
9.3	一成分系(その2—高温無機物質)	340
9.3.1	蒸気圧の測定法	341
9.3.2	蒸気圧測定の実用例	343
9.4	二成分系	346
9.4.1	まえがき	346
9.4.2	静止法	347
9.4.3	循環法	353
9.4.4	露点沸点法	357
9.4.5	流通法	358
9.4.6	等圧法	360
9.4.7	測定値の健全性と過剰ギブズエネルギー	361
9.4.8	まとめ	362

---

## 10 関連する物性量の測定 365

---

10.1	熱重量測定	365
10.1.1	TG 装置と動作原理	365
10.1.2	TG の測定操作	367
10.1.3	TG 曲線の解析	368
10.1.4	TG の進歩	369
10.2	熱膨張率	371
10.2.1	体膨張率と線膨張率	371
10.2.2	熱膨張率測定の方法	372
10.2.3	体膨張率測定	372
10.2.4	線膨張率測定	374
10.3	圧縮率	377
10.3.1	圧縮率の定義	377
10.3.2	気体の等温圧縮率の測定	378

10.3.3	液体の等温圧縮率の測定	380
10.3.4	固体の等温圧縮率の測定	381
10.3.5	超音波による流体の断熱圧縮率の測定	384
10.4	熱機械測定(粘弾性)	386
10.4.1	熱機械測定	386
10.4.2	複素弾性率	387
10.4.3	動的熱機械測定	389
10.4.4	測定条件の影響	390
10.5	熱伝導率と熱拡散率	391
10.5.1	熱伝導率と熱拡散率の定義と相互の関係	391
10.5.2	定常法による測定	392
10.5.3	非定常法による測定	394
10.6	気体のビリアル係数	404
10.6.1	ビリアル係数	404
10.6.2	実験	406

## 11 高圧下での測定

411

11.1	超高压力の発生と圧力測定	411
11.1.1	概説	411
11.1.2	超高压技術の発展	413
11.1.3	マルチアンビル装置	416
11.1.4	ダイヤモンドアンビル装置	421
11.1.5	超高压力測定法	424
11.2	超高压固体物性の測定	427
11.2.1	概説	427
11.2.2	光技術	428
11.2.3	高压 X 線回折・分光	435
11.3	流体圧力の発生と圧力測定	444
11.3.1	概説	444
11.3.2	高压容器と材料	445
11.3.3	高压装置の要素	450
11.3.4	圧力シール	452
11.3.5	圧力媒体	454
11.3.6	圧力発生	455
11.3.7	圧力計測	457



11.3.8	保守管理と安全対策	458
11.4	高压流体物性の測定	460
11.4.1	概説	460
11.4.2	電気伝導度測定	461
11.4.3	分光スペクトル測定	465
11.4.4	磁気共鳴測定	468
11.4.5	X線・中性子回折	472
11.5	高压下の物質合成：無機化合物	477
11.5.1	概説	477
11.5.2	ダイヤモンド，立方晶窒化ホウ素および新高硬度物質の合成	478
11.5.3	無機化合物の合成	480
11.6	高压下の物質合成：有機化合物	488
11.6.1	概説	488
11.6.2	官能基変換反応	489
11.6.3	機能性物質の合成	492
11.6.4	天然物の合成	493
11.7	高压下の生化学反応	496
11.7.1	概説	496
11.7.2	タンパク質の振動分光法	497
11.7.3	タンパク質の NMR	501
11.7.4	タンパク質の X 線回折	505
11.7.5	酵素反応の測定	507
	付録	513
	付録 1 基本物理定数 (2002)	514
	付録 2 エネルギー単位および圧力単位の換算表	515
	付録 3 国際温度目盛	516
	3-1 1990 年国際温度目盛	516
	3-2 暫定低温目盛	517
	3-3 二次基準点例	519
	付録 4 熱量および温度の標準物質	520
	付録 5 熱電対起電力表	521
	付録 6 熱量計用材料の比熱容量	528
	付録 7 熱量計用材料の線膨張	529
	付録 8 熱量計用材料の熱伝導率	530