

炭化水素の熱力学 (其二)

川 北 公 夫*

〔IV〕 統計力学よりの熱力学的函数

〔各論〕

- (1) 分子のエネルギー水準とエントロピー
- (2) 分子構造とエントロピー
- (3) 分子スペクトル数値
- (4) 低級炭化水素の熱力学的函数
 - (i) 自由エネルギー及び熱含量
 - (ii) 剛體分子の熱力学的函数
- (5) 高級炭化水素の熱力学的函数
- (6) 炭素結晶の内部廻轉
- (7) メチル基の内部廻轉
- (8) エタンの振動スペクトル

〔V〕 熱力学的函数の諸数値

- (1) 炭化水素生成の ΔS , ΔH , ΔF
- (2) 温度の函数としての比熱及び ΔF 式
- (3) $(H_T^0 - F_T^0)/T$ 及び $(H_T^0 - H_0^0)$ 函数
- (4) 熱力学的函数より平衡恒数の算出
- (5) 熱力学的函数より反應熱の算出
- (6) 熱力学的函数の結合函数

〔VI〕 統計力学よりの熱力学的函数と實測値との比較

- (1) 第三法則エントロピーとの比較
- (2) 平衡恒数の比較
- (3) 比熱の比較

其一に於ては熱力学的函数 (古典) の一般的關係と從來の熱力学的數値に就て述べ、最後に統計力学よりの熱力学的函数を求め、之に就て理論的に考察を行つた。炭化水素の熱力学的函数に就ては從來單なる現象論的な取扱ひが爲されてゐたに過ぎなかつたのであるが、近來其が原子論的或は分子論的立場からも行はれ得る様になつたのである。既に比較的低級な炭化水素に於ては、エントロピー、化學平衡等の熱力学的數値の實測値と統計力学的に求められた數値とが極めて良い一致を示してゐる事から觀ても現象論的立場と原子論的立場とが、完全なる一致に近づきつゝある事は明かである。

今回は之等に就て少しく詳細に述べ度いと思ふ。

〔IV〕 統計力学よりの熱力学的函数〔各論〕

分子エネルギーは其を分子全體としての並進運動、廻轉運動のエネルギー及び分子内部の核振動と電子状態のエネルギーに分けて考へる事が出来る。其に對應してエントロピー (S^0) も亦並進運動 (S_t)、廻轉運動 (S_r)、核振動 (S_n)、電子状態 (S_e) の各部分のエントロピーの和として表す事が出来る。

$$S^{0*} = S_t + S_r + S_n + S_e \quad (40)$$

此の場合電子エネルギーの變化は熱エネルギー kT に比較して非常に大となるから、通常此の部分の問題にする必要が無いのである (其一の〔III〕 (2) 参照)。

(1) 分子のエネルギー水準とエントロピー

今分子の帶狀スペクトルが明かになつてゐると、其から分子のエネルギー水準が解る。斯る場合其の瓦斯のエントロピーは次の諸式によつて計算される。^{59, 60, 61, 62, 63)}

* 京都帝國大學理學部化學教室。

** S^0 の如く熱力学記號の右肩に0をつけたものは凡て標準狀態 (理想氣體の1モル, 1氣壓) を表はしてある。

$$S_{r+v} = R \left[\ln \sum_i p_i e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{1}{kT} \frac{\sum_i p_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i p_i e^{-\epsilon_i/kT}} \right] \quad (41)^*$$

$$S_i = 3/2 R \ln M + 5/2 R \ln T - R \ln P - 2.300 \quad (42)^{**}$$

$$S^0 = S_i + S_{r+v} \quad (43)$$

茲に ϵ_i は分子の量子状態の i 番目の群のエネルギーで p_i は其の群に於ける状態の数であ

* 分子の平均エネルギーを $\bar{\epsilon}$ とすると、

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} = \frac{R \sum \epsilon_i p_i e^{-\epsilon_i/kT}}{R \sum p_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (i)$$

にて表はされる。茲に E は内部エネルギー、 N は分子数、 B は比例恒数である。

$$N = B \sum p_i e^{-\epsilon_i/kT} = BZ \quad (ii)$$

但し Z は partition function (Planck's "Zustandsumme") である。

$$\text{今 } -\frac{\partial Z}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} = -\frac{\partial Z}{\partial \mu} \quad \text{とすると、}$$

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \quad (iii)$$

が成立する。故に

$$E = N\bar{\epsilon} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \quad (iv)$$

である。今 A を有効エネルギーとすると、 $A = -RT \ln Z \dots (v)$ にて示され、エントロピー $S = \frac{E-A}{T}$ を Z を以て表はすと、此の場合

$$S_{r+v} = \frac{-N \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} + RT \ln Z}{T} \quad (vi)$$

$$= R \ln Z - \frac{N}{T} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \quad (vii)$$

となる。 $\frac{\partial \ln \mu}{\partial \mu} = \frac{1}{\mu} = \frac{RT}{N}$ であるから

$$S_{r+v} = R \ln Z - R \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \mu} \quad (viii)$$

となる。(iii) 式と (viii) 式とから

$$S_{r+v} = R \left[\ln Z - \frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right] \quad (ix)$$

を得る。(ix) 式は本文の (41) 式と同一である。

** 理想気体の並進運動の比熱は $C_p = \frac{5}{2} R$ per mole であるから、エントロピーは

$$S_i = R \ln \left(\frac{T^{\frac{5}{2}}}{P} \cdot \mathfrak{A} \right) \quad (x)$$

にて表はされる。茲に $\mathfrak{A}$ はエントロピー-常数である。 $\mathfrak{A}$ は一原子瓦斯の場合

$$\mathfrak{A} = \frac{(2\pi Mh)^{\frac{3}{2}} k e^{\frac{5}{2}}}{h^3} \quad (xi)$$

で表はされるから S_i は本文の (42) 式と同様な関係を得る。[A. R. Ubbelohde, *An Introduction to Modern Thermodynamical Principles*, Clarendon Press, Oxford (1937)]

又 1 モルの瓦斯に就ての Sackur-Terode equation $S_i = R \left[\ln \frac{(2\pi M k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N} V + \frac{5}{2} \right]$ に $PV = RT$ の理想気体の条件を導入し、 N (アボガドロの数) 及び h の常数を入れて計算すると (42) 式と一致した関係を得る。[S. Glasstone, *Text-Book of Physical Chemistry*, p. 850, D. Van Nostrand Company, New York (1940)]

り, $S_{T,P}$ は廻轉及び振動によるエントロピーの和である. M は分子量, R は氣體常數, k は Boltzmann の常數, T は絶對温度, P は壓力(氣壓)である.

(2) 分子構造とエントロピー

複雑なる多原子分子は先づ其の構造が熱力学の計算に對して問題になるのである. 分子構造の決定に對しては ラマン効果⁶⁰ 及び赤外線吸収の測定が重要な役割を演ずる事は云ふ迄もない. ラマンスペクトルと分子構造との關係に就ては, 我國に於ても水島博士によつて重要な研究結果が得られてゐる.⁶¹ 尙分子構造の決定には電子線廻折の測定, 或は X 線による研究も亦當然考慮される 方法であるが, X 線の研究は主として結晶體に對して立派な結果を得られ⁶², 氣體分子に對しては電子線を利用する方が效果的である. 尙通常行はれる分子構造決定法としては上述以外に双極子能率の測定を擧げる事が出来る.

次に上述の方法を以て究明された分子構造の知識を如何にして熱力学の函数に結びつけるか問題である. 今エントロピーに就て此の關係を述べる.

複雑な構造を持つた多原子分子は 其のスペクトルが餘りに複雑な爲, 凡ての狀態のエネルギーを決定する事は困難である. 従つて前記(1)の(41)及び(42)式は複雑な高級炭化水素に對しては簡単に使用する事は出来ない.

エントロピーの各部分は統計力學的計算によつて (1 モルの理想氣體として) 次の如く示される.^{63,64}

$$S_r = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P - 2.300 \quad (44)$$

$$S_r = \frac{R}{2} \ln I_1 I_2 I_3 + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \sigma + 267.649 \quad (45)^*$$

* 今分子を剛體と考へる時, $^1\Sigma$ 二原子分子に就ての partition function (Z_r) は,

$$Z_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T}} \quad (xii)$$

にて表はされる. 茲に J は廻轉水準の量子數である. 尙

$$S = h^2 / 8\pi^2 I k T \quad (xiii)$$

である. 今 S が小なる時即ち比較的高温度の(特に慣性能率の大なる分子に就て)場合には (xii) 式の總和を積分に代へて計算すると, $Z_r = 1/S = 8\pi^2 I k T / h^2$ となる. 分子が直線狀であれば慣性能率は一つである. 一般に Z_r は對稱數 σ で割算したもので表はし, $Z_r = \frac{1}{\sigma S}$ である. 多原子分子になると上式では都合が悪い. 分子を球狀廻轉體と考へると, 廻轉運動に對する partition function は多原子分子に就ては

$$Z_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T}} \quad (xiv)$$

にて示される. 茲に廻轉水準は $(2J+1)^2$ の統計學的重價 (statistical weight) を持つてゐるものとする. (xiv) 式の總和を積分に代へて計算すると,

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{S^{3/2}} = \pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (xv)$$

となる. Z_r は對稱數 σ で割算を行ふ可きであるから

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (xvi)$$

となる. 分子が球狀廻轉體と考へられる場合 (例へばメタン) には慣性能率は三つ共相等しいのであるが, 分子が single-pyramid (例へばアムモニア, クロロホルム) 或は double-pyramid (例へばエタン) の場合には $I_1 = I_2 > I_3$ の如く慣性能率は三つの内二つは相等しい. 斯る場合には

$$S_v = R \sum_i \left[\ln \frac{e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} + \frac{h\nu_i}{kT} \right] \quad (46)**$$

S_v は (42) 式と同様で, S_r, S_s は分子の構造的因子及び分子の基準振動数 ν_i に関係する。⁽⁴¹⁾ 上の諸式に於て I_1, I_2, I_3 は分子の主慣性能率である。 σ は対称数 (Symmetry Number) である (其一の [III] (1) 参照)。

先づ S_v は分子量さへ解れば計算出来るのであつて, 此の部分は最も簡単に取扱へる。⁽⁴²⁾ 次に S_r は分子の慣性能率及び対称数から求められる。極めて簡単な分子の場合には其を直接分光學的資料から求める事が出来るが, 一般の炭化水素の場合には其の方法は不可能である。併し電子線廻折の實驗によつて分子の幾可學的形態がよく知れてゐる場合には其を利用して慣

$$Z_r = \frac{\pi^2}{\sigma S_1 S_2 S_3} \quad (xvii)$$

となり, 茲に $S_1 = h^2/8\pi^2 I_1 kT$ 及び $S_2 = h^2/8\pi^2 I_2 kT$ である。分子が非直線状で慣性能率が三つ異なる場合には一般に複雑である。今分子が剛體で非直線状であるとする, 則ち

$$Z_r = \frac{\pi^2}{\sigma (S_1 S_2 S_3)^{1/2}} \quad (xviii)$$

にて示される。茲に $S_1 = h^2/8\pi^2 I_1 kT$, $S_2 = h^2/8\pi^2 I_2 kT$, $S_3 = h^2/8\pi^2 I_3 kT$ で Z_r を書き直すと,

$$Z_r = \frac{\pi^2}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \quad (xviii A)$$

となり, 之によつて本文の (45) 式は誘導される。[S. Glasstone, *Recent Advances in General Chemistry*, J. & A. Churchill Ltd., London (1936) 参照]

** 今恒容に於ける振動部分の熱力學的函数を計算する。規格座標 (normal co-ordinate) に對する振動量子数を n_i とすると, 剛體の振動のエネルギー E_n は

$$E_n = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad (xix)$$

である。茲に N は分子を構成する原子の數である。剛體の最も低いエネルギー状態, 即ち n_i が 0 である時はエネルギーは $\sum \frac{1}{2} h\nu_i$ にて示される (零點エネルギー)。

個々の振動子 (oscillator) に對する partition function の積が其の系の partition function Z_v となると,

$$Z_v = \sum_n e^{-E_n/kT} = \prod_{i=1}^{3N} \left[\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-h\nu_i(n_i + \frac{1}{2})/kT} \right] = \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{(1 - e^{-h\nu_i/kT})} \quad (xx)$$

$$\ln Z_v = - \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{h\nu_i}{2kT} + \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}) \right] \quad (xxi)$$

を得る。故に結晶固體の平均エネルギー E は

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2} h\nu_i + \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right] = kT \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2} n_i + \frac{n_i}{e^{n_i} - 1} \right] \quad (xxii)$$

$$\text{但し } n_i = h\nu_i/kT$$

にて示される。故に

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k \sum_{i=1}^{3N} \frac{n_i^2 e^{n_i}}{(e^{n_i} - 1)^2} \quad (xxiii)$$

となり, partition function を以て Planck-Einstein の式が證明出来る。又エントロピーは

$$S_v = k \ln Z + \frac{E}{T} = k \sum_{i=1}^{3N} \left[-\ln(1 - e^{-n_i}) + \frac{n_i}{e^{n_i} - 1} \right] \quad (xxiv)$$

となり, (xxiv) 式は本文の (46) 式に一致する。[J. E. Mayer 及び M. G. Mayer, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1940) 参照]

性能率を算出する事が出来る。最後に S_0 はラマン効果及び赤外線吸収の実験に基いて考察を行つて決定或は推定出来る分子の基準振動数から計算出来る。但しラマン効果及び赤外線吸収の実験によつて得た振動数が果して熱力學的函數の計算に必要な基準振動数であるか否かを確かめる爲に充分の注意が肝要である。

Eidinoff 及び Aston⁽⁶⁸⁾ は S_0 を算出するに當つて分子の大きさが解れば求め得られると云ふ簡単な方法を提出してゐる。複雑な分子になると内部廻轉の問題が入つて来る事は當然であり、比較的簡単なエタン或はメチルアルコール等に於てもメチル基の内部廻轉の障壁ポテンシャルを考慮しなければならない。Kassel⁽⁶⁹⁾ 及び Pitzer^(70,71) は Eidinoff 及び Aston の S_0 の算出方法を分子の内部廻轉に於ける障壁ポテンシャルを考慮に入れて擴張した。而してエタン其他の炭化水素に就ては實驗値と理論値の極めて良い一致を観たのである。^(72,73)

(3) 分子スペクトル數値

統計力學的に熱力學的函數を求めるには、先づ分子内原子の距離とかスペクトル數値が必要なる事は云ふ迄も無い事である。C—C の單一結合の距離は 1.54 Å であり、C—H 距離は 1.09 Å で結合の角度は四面體値 (tetrahedral value) と考へられてゐる。Pauling 及び Brockway⁽⁷⁴⁾ は電子廻折法により C—C 及び C—H 距離は上記の値が正しい事を支持してゐる。

分子内振動を考へる場合通常炭素スケレトンの振動から水素原子の振動を切り離して考へられてゐる。即ち炭素結鎖の振動のみを問題にして水素原子の振動を考慮しないと云ふ假定である。勿論軽い水素原子は重い炭素原子よりも非常に高い振動数をもつて運動してゐる。* 従つて分光學的には重要な問題ではあるが、熱力學的函數の計算には通常水素の振動を無視しても差支へない程度である。

熱力學的函數を計算する上に於ては CH_3 , CH_2 , CH 等の基の特性振動を知つて置くことが都合である。スペクトルの數値から之等を採用すると、先づ CH_3 基に就てはハロゲン化メチル⁽⁷⁵⁾ 及びエタン^(76,77) 等の研究結果から伸張振動数は約 3000 cm^{-1} に3つ、屈曲振動数は約 1400 cm^{-1} に3つと、約 1000 cm^{-1} に2つが現れてゐる。 CH_2 基に對しては鹽化メチレン⁽⁷⁸⁾、ホルムアルデヒド⁽⁷⁹⁾、エチレン⁽⁸⁰⁾ 等の研究結果から約 3000 cm^{-1} に2つ、約 1400 cm^{-1} に2つ、約 1000 cm^{-1} に2つ現れる。 CH 基に對してはクロロホルム及びブromoホルムの研究結果⁽⁸¹⁾ から約 3000 cm^{-1} に1つと約 1200 cm^{-1} に2つが明かにされてゐる。

簡単な分子に就ては從來測定された炭素スケレトン振動數⁽⁸²⁾ をそのまま用ひて熱力學的函數が算出されるが、複雑な炭化水素に就てはむしろ力の常數 (force constant) を用ひて計算の方が容易である。力の常數は水素と炭素の振動が相互作用を及ぼさないと假定して、比較的簡単な分子から漸次高級な分子へと系統的に調査して決定するのである。斯くして C—C 結鎖の伸張常數 (stretching constant) として 4.1×10^9 dynes per centimeter なる値が得られてゐる。尚屈曲常數 (bending constant) は 3.6×10^4 dynes per centimeter が得られてゐる。

(4) 低級炭化水素の熱力學的函數

今炭化水素の分子が比較的低級である場合、統計力學的に熱力學的函數は次の諸式によつて示される。

* 實際或る場合には水素の屈曲運動 (bending motion) の振動数は炭素—炭素結鎖の伸張運動 (stretching motion) の振動数と大同小異であると云ふ事からみても明かである。

(i) 自由エネルギー及び熱含量

瓦斯状化合物の温度 T に於ける自由エネルギーと絶対零度に於けるエネルギーとの差 $(F_T^0 - E_0^0)/T$ は分光學的數値より次式によつて計算される。

$$(F_T^0 - E_0^0)/T = -R \ln \sum_i p_i e^{-\epsilon_i/kT} + F_i^0/T \quad (47)$$

$$-(F_i^0/T) = 3/2 R \ln M + 5/2 R \ln T - R \ln P - 7.267 \quad (48)$$

茲に F_i^0 は並進運動の自由エネルギーで他の記號は [IV] (1) に於ける (41) 及び (42) 式のものと同じである。

熱含量 (H_T^0) と絶対零度に於けるエネルギー (E_0^0) との差は

$$H_T^0 - E_0^0 = \frac{N \sum_i p_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i p_i e^{-\epsilon_i/kT}} + 5/2 RT \quad (49)$$

となる。茲に (49) 式に於ける N はアボガドロの數である。

生成の自由エネルギーは次式によつて與へられる。

$$\Delta F_T^0/T = \Delta E_0^0/T + \Delta(F_T^0 - E_0^0)/T \quad (50)$$

(ii) 剛體分子の熱力學的函數

今炭化水素の分子が剛體であると見做される場合、統計力學的に熱力學的函數は次の諸式によつて示される。

$$\frac{H_0^0 - F_T^0}{T} = R \left[\frac{3}{2} \ln M + 4 \ln T - \ln P + \frac{1}{2} \ln (I_1 I_2 I_3 \times 10^{117}) - \ln \sigma \right] - 10.237 \quad (51)^*$$

$$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} = C_p = 4R = 7.948 \quad (52)^*$$

* 一般に

$$F = H - TS \quad (xxv)$$

$$H = E + PV \quad (xxvi)$$

なる式が成立する (E は全體のエネルギー)。今瓦斯を理想氣體とすると、 $PV = RT$ より

$$H_T^0 = E_T^0 + RT \quad (xxvii)$$

$$F_T^0 = E_T^0 + RT - TS^0 \quad (xxviii)$$

が成立する。茲に E_T^0 , S^0 は並進運動及び迴轉運動の自由度を含む全エネルギー及びエントロピーである。

E_T^0 は其の最も低いエネルギー状態 E_0^0 (零點エネルギー) に並進運動のエネルギー $\left(\frac{3}{2} RT\right)$ 及び内部エネルギーを含むものである。

今炭化水素分子を剛體とすると古典理論に従つて、

$$E_T^0 = E_0^0 + \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT = E_0^0 + 3RT \quad (xxix)$$

が成立する。(xxix) 式を (xxvii) 式に代入すると、

$$H_T^0 = E_0^0 + 4RT \quad (xxx)$$

となる。 $E_0^0 = H_0^0$ であるから、

$$S_T^0 = \frac{(H_0^0 - F_T^0)}{T} + \frac{(H_T^0 - H_0^0)}{T} \quad (53)$$

上式の記號は全部前述の通りである。之等の式は通常實際の計算に最も良く使用されてゐる。

茲に注意すべき事は上式の關係は分子の内部廻轉に對しては考慮が拂はれてゐない事である。即ち内部廻轉を障碍するポテンシアルの山の高さを無視した關係である。炭化水素分子に含まれるメチル基の内部廻轉は自由とは考へられないので、斯る點は特に高級炭化水素には考慮の必要がある。

第 11 表 熱力學的函數の計算に必要な種々の數値及び其等より 298.1°K に於けるエントロピーの計算

物 質	CH ₃ CH ₃	CH ₂ (CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₄
$I_1 I_2 I_3 \times 10^{117} \text{ g}^3 \text{ cm}^6$	18.2	336	1965	6570
$I_r \times 10^{10} \text{ g cm}^2$	2.63	4.4	5.0	5.1
内部廻轉に於ける障碍ポテンシアル (cal. per mole)	2800	3300	(3600)	4700
炭素スケルトンの振動周波數 (cm ⁻¹)	993	1053	962(2)	921(3)
		867	794	732
		373	438(2)	416(3)
			370	332(2)
對 稱 數	6	2	3	12
$S_{298.1}^0$ (cal. per degree mole)	54.86	64.7	70.5	73.2

第十一表は比較的低級な炭化水素例へばメタンの水素を CH₃ 基で置換した化合物に就て熱力學的函數の計算に必要な因子と其等から求めたエントロピーを表示したものである。^(50,51) 表に於てエタンの内部廻轉の障碍ポテンシアルは 2800 cal. とあるが、此値は 2750 cal. (其一、第九表) であるとする見方もあり、約 3000 cal. とする研究者もあり細かい點では必ずしも一致してゐない。

(5) 高級炭化水素の熱力學的函數

炭素スケルトンに内部廻轉が現はれる時は上記(4)の熱力學的函數が直ちに適用出来るとは限らない。即ち分子が剛體と見做されない場合には分子内の種々の振動、廻轉、或は分子構造に因を發する内部廻轉の障碍、原子團或は基の特性振動等を考慮に入れなければならない。複雑なる多原子分子の熱力學的函數は次式によつて示される。

$$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} = 4R = C_p \quad (\text{xxxi})$$

が成立し本文の (52) 式が證明される。又 (xxix) 式を (xxviii) 式に代入すると、

$$F_T^0 = E_0^0 + 4RT = TS^0 \quad (\text{xxxii})$$

となり、 $E_0^0 = H_0^0$ であるから、

$$\frac{F_T^0 - H_0^0}{T} = 4R - S^0, \text{ 或は } \frac{H_0^0 - F_T^0}{T} = S^0 - 4R \quad (\text{xxxiii})$$

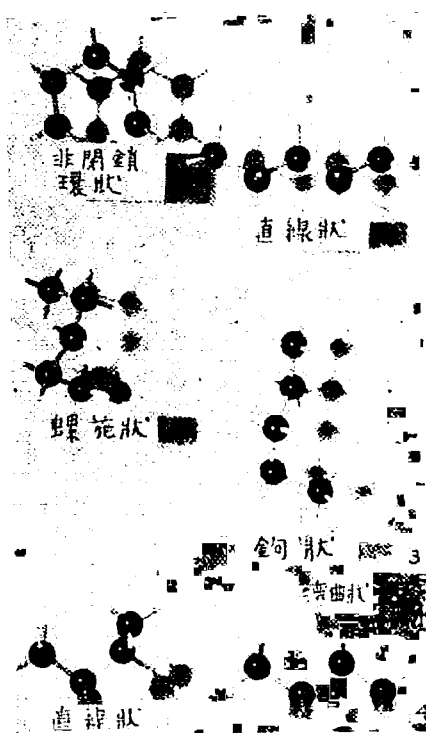
となる。(xxxiii) 式に於ける S^0 に本文中の並進運動のエントロピー及び廻轉運動のエントロピーの和を代入すると本文の (51) 式が證明される。

$$Th. F = F_0(T) + N_1[C-C_{str.}] + N_2[C-C_{bend.}] + N_3[l. Rot.] \\ + F_{(steric)} + F_{(o)} + N_4[CH_3] + N_5[CH_2] + N_6[CH] \quad (54)$$

茲に $Th. F$ は熱力學的函数、 $F_0(T)$ は分子には直接関係のない温度 T の函数、 $[C-C_{str.}]$ は C-C 結合の伸張常数 (stretching constant) で C-C 結合を引伸ばす方向の振動に關する函数、 N_1 は分子内の斯る結合手の數、 $[C-C_{bend.}]$ は同様に C-C 結合の屈曲常数 (bending constant) の函数、 N_2 は斯る自由度の數、 $[l. Rot.]$ は分子の内部廻轉に關する函数で、 N_3 は斯る廻轉の數である。 $F_{(steric)}$ は立體斥力 (steric repulsion) に基いて分子内に種々の位置を割當るエネルギーの函数、 $F_{(o)}$ は對稱數 σ を調整する因子、 N_4 、 N_5 及び N_6 は分子内の其々 CH_3 、 CH_2 及び CH 基の數で、 $[CH_3]$ 、 $[CH_2]$ 及び $[CH]$ は其々の特性振動によるエネルギーの函数で熱力學的函数に對する其々の寄與を表はしたものである。(54) 式に於て $F_{(o)}$ を除いて他は皆温度に關係する因子である。故に (54) 式に於ける各項の數値が判明すれば其等の總和をとる事によつて高級炭化水素の熱力學的函数が求まる譯である。^{71,82)}

メチル基の廻轉を障碍するポテンシアル障壁の高さに就て一言すれば、メチル基が長い結鎖の最後についてゐる場合には、プロパンの内部廻轉の障碍ポテンシアルと同様 3300 cal. per mole と考へられる。尙結鎖の内側のメチル基の廻轉に對しては上記の値より少しく高い値が期待され約 3600 cal. per mole と考へられてゐる。

炭素スケルトンの廻轉に對しては先づ如何なる位置が安定であるかを決定する必要がある。



第一圖

上圖は正ペンタンの四つの型(炭素原子のみ)
下圖は正ブタンの二つの型(炭素原子のみ)

例へばエタンの場合には D_{3h} の對稱に相當するシスの位置、即ち兩端の水素原子の距離が最も近い場合と、 D_{3h} の對稱に相當するトランスの位置、即ちシスの位置から 60° 廻轉した位置の二つが考へられる。^{83,90,91,92)}

炭素スケルトンの内部廻轉はメチル基の廻轉の様に對稱性でないのが通常である。即ちメチル基の廻轉は對稱的であり、ポテンシアル障壁は三つの同じ山と谷を持つてゐるのであるが、炭素スケルトンの内部廻轉のポテンシアル障壁は異なつた高さの山と谷を持つてゐると考へられる。

炭素結鎖のつき方は通常ジグザク型が安定であり、特に正パラフィンに於てはジグザク狀 C-C 結鎖が最も安定である。然しながら種々の形が考へられ、例へば正ペンタンの熱力學的函数の計算に當つては、第一圖の上部に示された四つの炭素スケルトンの型が考へられる。正ブタンの場合には第一圖の下部に示された二つの型が考へられる。尙或る型の相互作用を含む位置も可能である。斯る場合のエネルギーは相互作用の數 (n) とエネルギー因子 (a) との積 na を以つて割當る事が出来る。又非結合の原子が非常に隣接して高いエネルギーを持つ様になり

結局は存在を許されない様な位置も考へられる。

第 12 表 正パラフィンのモラルエントロピーと其の計算に用ひられた数値

[$\sigma=2$ 及び $N_4=2$ (全體を通じて)]

物 質	N_1	N_2	N_3	N_6	エネルギー因子を含む位置の数							$S_{298.1}^0$	
					0	a	$2a$	$3a$	$4a$	$5a$	∞	計算値	測定値*
ブ タ ン	3	2	1	2	1	2	0	0	0	0	0	cal. per degree 74.17	cal. per degree 73.7
ペ ン タ ン	4	3	2	3	1	4	2	0	0	0	2	83.27	83.40 ⁽⁸⁵⁾
ヘ キ サ ン	5	4	3	4	1	6	8	2	0	0	10	92.41	92.3
ヘ プ タ ン	6	5	4	5	1	8	18	12	2	0	40	101.54	101.3
オ ク タ ン	7	6	5	6	1	10	32	38	16	2	144	110.67	110.0
4 per CH ₂	1	1	1	1	0	2						9.13	

* 実験誤差は約 1 cal. per degree.

第十二表は正パラフィンに就てのエントロピーの計算値及び実験値を示したものである。第十二表に於て立體變數 (steric parameter) α は Aston⁽⁸¹⁾ 及び Pitzer⁽⁸²⁾ 等が正ブタン及び正ヘプタンに就て行つた精密な実験値から求めたエントロピーの値に相應させる爲には約 800 cal. per mole が與へられる。

沸點に於けるエントロピーに就ては次の値が得られてゐる。正ブタンに就ては実験値は

第 13 表 分枝鎖状パラフィンのモラルエントロピーと其の計算に用ひられた数値

物 質	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7	エネルギー因子を含む位置の数						σ	$S_{298.1}^0$	
								0	a	$2a$	$3a$	$4a$	∞		計算値 (瓦斯)	実験値 (液體)
2-メチルブタン	4	4	1	3	1	1	0	2	0	1	0	0	0	1	cal. per degree 82.0	cal. per degree 60.8
2,2-ジエチルブタン	5	6	1	4	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	85.7	64.4
2,3-ジメチルブタン	5	6	1	4	0	2	0	1	0	2	0	0	0	2	86.5	
2-メチルペンタン	5	5	2	3	2	1	0	2	0	3	0	0	4	1	90.1	69.9
3-メチルペンタン	5	5	2	3	2	1	0	2	0	2	0	2	3	1	90.0	
2,2,3-トリメチル ブタン	6	8	1	5	0	1	1	1	0	0	0	0	0	1	92.3	64.8
2,2-ジメチルペンタン	6	7	2	4	2	0	1	1	0	0	0	0	2	1	93.4	68.1
2,3-ジメチルペンタン	6	7	2	4	1	2	0	4	0	0	0	0	5	1	98.8	72.4*
2,4-ジメチルペンタン	6	7	2	4	1	2	0	2	0	0	0	2	5	2	94.7	69.7
3,3-ジメチルペンタン	6	7	2	4	2	0	1	5	0	2	0	0	2	2	95.4	70.1
3-エチルペンタン	6	6	3	3	3	1	0	11	0	0	0	0	16	3	98.3	74.6
2-メチルヘキサン	6	6	3	3	3	1	0	2	4	3	4	0	14	1	99.5	75.3
3-メチルヘキサン	6	6	3	3	3	1	0	4	4	4	0	0	15	1	101.3	74.0*
2,2,3,3-テトラ メチルブタン	7	10	1	6	0	0	2	1	0	0	0	0	0	6	94.1	61.4 (固體)
2,2,4-トリメチル ペンタン	7	9	2	5	1	1	1	2	0	0	0	0	1	1	101.4	75.2

72.0, 計算値は 72.1 cal. per degree, 正ヘプタンに就ては實測値は 111.78 ± 0.3 , 計算値は 111.6 cal. per degree である。正ブタン及び正ヘプタンのポテンシャル障壁は 3600 cal. とし、差支へない。第十二表の實測値は Parks 及び共同研究者⁸⁰⁾の實驗結果より求めたものである。

此の計算を分枝結鎖の異性体の炭化水素に應用すると、正パラフィンのエントロピーよりも大きい値となつて出て来る。結果は第十三表の如くである。

第十三表に於ける實測數値は主として Parks 及び Huffman⁸⁰⁾の研究によるものであるが、2,2-ジメチルブタン及び2-メチルペンタンの實測値は Stull⁸¹⁾の研究によるものである。表中*印を附した値は稍々不正確なもので、之等の化合物は光學的異性體が存在する(計算値は $R \ln 2$ の頂を含んだものである)。

分枝結鎖の異性體に就ては例へばテトラメチルメタンの如く高いポテンシャル障壁のあるものがあり、又イソブタン及びテトラメチルメタンの如く屈曲振動周波數(bending vibration frequencies)の高いものがあり、全體として正パラフィンよりもエントロピーは大きい値を示してゐる。

第十三表に於て N_3 は CH 基の數で三つの炭素についてゐる炭素原子の數で、 N_4 は四つの炭素についてゐる炭素原子の數である。

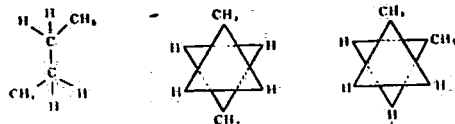
(6) 炭素結鎖の内部廻轉

電子線廻折の實驗結果によれば飽和炭化水素に於ける相隣れる炭素原子間の距離は 1.54 Å なる値を示す事は既に述べた所である。従つて分光學的に求められる炭素水素の原子間隔 1.09 Å を用ひ、炭素の原子價角を四面體角とすれば、化學構造の知れた凡ての剛體と見做し得る炭化水素の分子の慣性能率を計算出来る事になる。然しながら茲に剛體分子と云ふのは炭素の單結合の廻りの内部廻轉を考へる必要のない場合の意味で、若し内部廻轉を考へる必要のある場合には其の廻轉狀態が判然しない限り分子形態は定まらず、従つて又エントロピーも正確には計算出来ないと云ふ事になる。

此の内部廻轉は自由なものではなく抵抗が存在する。其の結果分子は或る決つた一種或は其れ以上の安定な位置に落着くものと考へられてゐる。⁸²⁾

今ブタン分子に其の例をとつて見ると、安定型は第二圖の如く二種類である事が水島博士等によつて明かにされてゐる。⁸³⁾

圖に於て B (トランス型) 及び C (C_2 型) はブタン分子を中央の C—C 結合線の方向に見た場合の二種の安定型である。 C_2 型はトランス型より 120° 廻轉した型である。



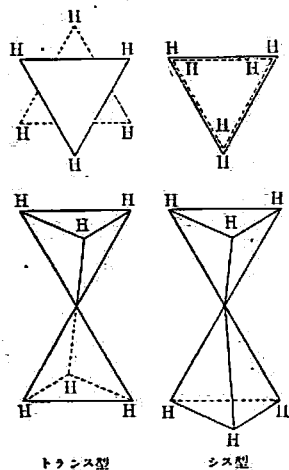
第二圖 ブタンの分子構造

尙構造上興味ある事實は固態に於けるブタンの分子形態は完全に B 型即ちトランス型のみになる事である。ブタン分子の安定型に就ては Kohlrausch 等⁸⁴⁾によつても研究が行はれてゐる。

(7) メチル基の内部廻轉

炭化水素分子に含まれるメチル基の内部廻轉も亦上記同様自由とは考へられない。即ち水素原子も亦位置障壁に相當な役割を演じてゐる。

以下はメチル基の内部廻轉をエタン分子に例をとつて説明して見度いと思ふ。



第三圖
エタンのトランス型とシス型

エタン分子には第三圖の如く C—C 結合の中心に對して CH₃ 基の H が對稱的位置にある D_{3d} の配置(シス型)と其の位置から C—C 軸を中心に 60° 廻轉した D_{3d} の配置(トランス型)の二つが存在すると考へられてゐる。⁹²⁾ Conn, Kistiakowsky 及び Smith⁹⁰⁾ は此の二つの型の配置が可能なる事を論じ、兩者比較する時はトランス型の方が安定である事を推論してゐる。此の外に此等の型の安定性に就ては Gorin, Walter 及び Eyring,⁹¹⁾ Karweil 及び Schäfer⁷⁾ 等の最近に於ける研究があるが、シス型、トランス型何れが安定であるかは未だ決定するには時機早尙で、今後の研究に待つ所大であらうと思はれる。

兎に角シス型、トランス型何れの型が安定であるかは確言出来なないが、何れの型にせよメチル基の内部廻轉に障礙が起ると云ふ事は事實である。然らば其の障礙ポテンシャルは如何であらうかと云ふ問題が起る。今之に就て少しく詳細に歴史的にも述べて見度いと思ふ。⁸⁸⁾

Eyring⁸⁸⁾ は 1932 年に量子力學的に障礙ポテンシャルを計算し、エタン分子の其は 350 cal./mole なる値を得た。^{*} 然るに Kemp, Pitzer⁷⁴⁾ は 1936 年にエタンの沸點に於けるエントロピーを完全自由廻轉と考へて統計的に計算すると、Eucken, Weigert⁸⁹⁾ の實測値と非常に相違する事を指摘した。障礙ポテンシャルの高さ (V) に Eucken, Weigert の比熱の測定から得た 315 cal./mole を用ひたのではエタンのエントロピーに非常に相違があつて、エントロピーの實測値と一致した値を得る爲には第十四表の如く其の 10 倍の 3150 cal./mole を用ひなければ不都合である事を認めた。^{**}

* 之は常溫の熱運動エネルギー kT (約 600 cal./mole) に比して約半分に過ぎないので、エタン分子は常溫では殆ど完全に自由廻轉を行つてゐるものと考へられた。

** 元來エントロピーの値を實測するには先づネルンストの第三法則によつて絶対零度におけるエントロピーを零と假定して、固體の比熱、融解熱、液體の比熱、蒸發熱に關するエントロピーを加算して得られるものである。従つてエタンのエントロピーの値の不一致は絶対零度におけるエントロピーが零でない事に因る可能性がある。此の可能性にも一面の眞理があつたので、Eucken 等は Kemp, Pitzer の意見を容認しなかつたのである。

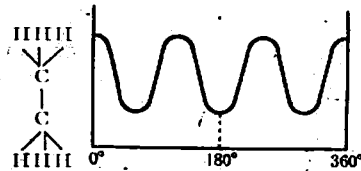
エントロピーの値の正否を決する他の方法はエタン—エチレンの平衡恒数の測定である。即ち $C_2H_6 + H_2 = C_2H_4$ の平衡恒数を一定の溫度(例へば 700°C)にて決定し、エチレン及び水素のエントロピーに既知の値を用ひて、之からエタンのエントロピーを求める方法である。

又エチレンの水素添加熱を測定して統計力學的に計算されたエントロピーとの間に矛盾がないかどうかも究明された。此の問題は Kistiakowsky の指導の下に主として Smith, Vaughan⁷²⁾ によつて行はれ、又獨立に Teller, Topley⁷³⁾ によつて研究されたが兩者共同一の結論に到達し、Eucken の障礙ポテンシャルの値が小さ過ぎる事を確認した。又 Rossini⁷⁵⁾ は燃燒熱よりエチレンの水素添加反應のエントロピーは Kistiakowsky 一派の人々の實測値と殆ど同一の値を得たのである。

此處に於てエタンの比熱を低溫にて測定し直す事、出来れば溫度範圍を更に低溫度へ擴張する事が望ましくなつたのである。先の Eucken の實驗は 14.3°K 以上であつたのに對して Hunsmann⁹⁶⁾ は 95.4°K に、Kistiakowsky 等⁹⁷⁾ は 92.4°K に溫度範圍を擴張して測定した結果、以前の Eucken の實驗は決して誤ではないが溫度の範圍が狭かつたのが混亂の原因であつた事を認めたのである。

第14表 エタンのエントロピー

実測値	S (181.1°K; 一気圧)	S の差異
実測値	cal./deg. mole 49.64±0.15	
$V=0$	51.21±0.2	+1.57
$V=315$ cal./mole	51.10±0.2	+1.46
$V=3150$ cal./mole	49.44±0.2	-0.20

第四圖 エタンの内部回転に於ける
障壁ポテンシャル

兎に角エタン分子は一つのメチル基を他のメチル基に對して一週轉する時第四圖の如きポテンシャルの變化が認められる事が明かになつたのである。之は比熱の立場から觀ても理解出来るのである*。

障壁ポテンシャルによる振動数は Kistiakowsky 等は 1100 cm^{-1} であるとして實驗を進め,**

* 今此の問題を比熱の立場から論ずる。自由に瓦斯状態に存在する分子の持つエネルギーは分子全體としての並進運動のエネルギー (E_t), 分子全體としての週轉運動のエネルギー (E_r), 分子中の原子の振動運動によるエネルギー (E_v) より成るから瓦斯の恒容比熱 $C_{v, \text{gas}}$ は,

$$C_{v, \text{gas}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial E_t}{\partial T} + \frac{\partial E_r}{\partial T} + \frac{\partial E_v}{\partial T} \quad (\text{xxxiv})$$

$$= c_t + c_r + c_v \quad (\text{xxxv})$$

となる。 c_t と c_r は温度が極めて低温でない限り温度に無関係で, c_t は $\frac{3}{2}R$, c_r も亦古典的に考へ得る限り $\frac{3}{2}R$ である。従つて $c_t + c_r = 3R = 6\text{ cal.}$ となり $C_{v, \text{gas}} = 3R = c_v$ となる。振動運動による比熱 c_v は Planck-Einstein の式にて與へられ,

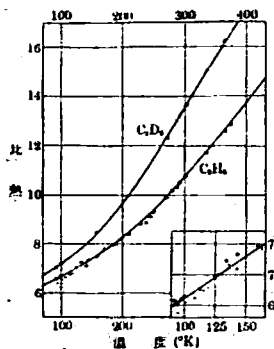
$$c_v = \sum_{i=1}^n R \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (\text{xxxvi})$$

である。(xxxvi) 式の記號は全部本文中のものと同一である。 n は基準振動の個数である。

(xxxvi) 式によつて比熱の測定より分子の基準振動 ν_i を求める事が出来る。勿論複雑な分子は基準振動の数が大であるから c_v が得られても、之から直ちに個々の ν_i を求める事は出来ないが、何等かの方法によつて基準振動の幾つかの ν_i が知られてゐる時は残りの ν_i を推定する事が出来る。

今分子の基準振動 ν_i に對して $h\nu_i \gg kT$ なる關係の成立する様な低温に於ては $c_v \approx 0$ となる可きである。従つて極低温に於ては $C_{v, \text{gas}} - 3R \approx 0$ が成立しても良さうである。然しながら低温に於ける比熱測定の結果によれば之の關係は成立しないのである。而して其の原因は明かにエタン分子の内部週轉を度外視した事にあるのである。若し二つのメチル基が互に完全に自由に週轉するものならば $C_{v, \text{gas}} - 3R = \frac{R}{2}$ となり、又障壁ポテンシャルの山が高く週轉運動が完全に凍結されるならば $C_{v, \text{gas}} - 3R$ は Planck-Einstein の式の右邊になる可きである。Kistiakowsky 等⁹⁷⁾の研究によれば其の値は $\frac{R}{2}$ より少く、エタンの内部週轉に對しては可なりの障壁を考へる事が比熱の關係からも容易に理解出来るのである。

** 障壁ポテンシャルによる振動数は Eucken によると之を約 750 cm^{-1} であるとし、Kistiakowsky 等は 1100 cm^{-1} であるとした。Eucken に従つて 750 cm^{-1} とすれば Eucken-Parts, Eucken-Weigert の實測値より計算して $V \approx 300\text{ cal./mole}$ の値となり、 1100 cm^{-1} の値を用ふれば $V \approx 3000\text{ cal./mole}$ となる。 143°K 迄の實驗では温度の範圍が狭かつた爲何れであるかを決定するには至らなかつた。然るに温度を下げると振動数の大なる基準振動による比熱は急激に減少して、比熱の變化は大部分が振動数の小である週轉運動に因る事となるので、内部週轉による比熱は出来るだけ低温で實驗を行つた方が正確である。Hunsmann の實測値は 140°K 以下になると $V \approx 300\text{ cal./mole}$ として計算した曲線より著しく背馳する事を示したが、Eucken 等は 300 cal./mole の意見を主張して低温に於ける曲線よりの著しい減少は全く他の原因によるものと考へ、丁度水素に於けるオルト、パラの存在と同様にエタン分子のスピン異性體によるものとの意見を提出した。然しながら之も Wilson⁹⁸⁾によつて此のスピン効果は 100°K 附近に於て既に無視出来る程度のものである事が指適された。



第五圖

エタン C_2H_6 及び重エタン C_2D_6 の比熱

- 計算値 ($V_0 = 2750$ cal/mole)
 • Kistiakowsky-Lacher-Stitt
 ○ Kistiakowsky-Rice
 ○ Eucken-Paras
 * Hommann
 * Eucken-Weigert
 ▲ Kistiakowsky-Nazmi
 ▽ Hulse

断熱膨脹法並に熱傳導法による比熱測定の原因を追求しつつ、精密な測定を行つた。同時に同位元素分子に就ても同様の比熱を測定した。第五圖は Kistiakowsky, Lacher, Stitt⁽⁷⁾ によつて得られた最近の値を示したのであつて、實線は $V=2750$ cal/mole として計算した曲線である。

以上述べた結果を判断すれば、エタン分子の内部廻轉障碍ポテンシアルは約 3000 cal/mole が現在最も確實であると考へられてゐる。常溫の kT は約 600 cal/mole であるからエタン分子の分子内廻轉運動は常溫では自由廻轉ではなく、或安定な位置を中心とする廻轉運動であつて、其の振幅も可なり小である事が想像出来るのである。

(8) エタンの振動スペクトル

エタン分子のトランスの位置は前述にもある通り對稱の記號で表せば D_{3d} の對稱性を有し、之は對稱の中心を有してゐる。シスの位置は第三圖にも示す如く D_{3h} の對稱性を有し之は對稱

の中心を有してゐない。

従つて兩者に於ては振動スペクトルの選擇律が異なる可きで、此の點からエタン分子がトランス型であるか、シス型であるかを決定し得る希望がある。

トランス型 (D_{3d}) は三回對稱軸 C_3 と、此の軸を含み水素原子を含む對稱面 σ_v を3個と、對稱の中心 i との對稱元素を有してゐる。従つてエタン分子の $3N-6$ 個 (N は原子の數) 即ち $3 \times 8 - 6 = 18$ 個の基準振動は第十五表に示した6群に分たれる。

第 15 表 トランス型 D_{3d} の基準振動の選擇律

群	對 稱	逆對稱	ラマン効果の選擇律	ρ	赤外吸収の選擇律	群に屬する振動の數	基準振動の性質
A_{1g}	C_3, σ_v, i		活性		禁	3	$\nu_{CH}(\pi_s), \delta_{CH}(\pi_s), \nu_{CC}(\pi_s)$
A_{1u}	C_3	σ_v, i	禁		禁	1	τ_f
A_{2g}	C_3, i	σ_v	禁		禁	0	—
A_{2u}	C_3, σ_v	i	禁		活性	2	$\nu_{CH}(\pi_a), \delta_{CH}(\pi_a)$
E_g	i	—	活性	6/7	禁	3	$\nu_{CH}(\sigma_s), \delta_{CH}(\sigma_s), \tau(f)$
E_u	—	i	禁		活性	3	$\nu_{CH}(\sigma_a), \delta_{CH}(\sigma_a), \tau(a)$

A_{1g} の群に屬する基準振動は C_3, σ_v, i の何れも對稱、換言すれば全對稱振動であつて、ラ

- * 第十五表に於いて A とは一般に對稱軸に對稱な事を意味し、 E とは二重縮退を意味する。 g, u とは對稱の中心に夫々對稱及び逆對稱である事を意味し、1, 2 は對稱面に就いての性質の相違を示す。従つて例へば A_u とは二重縮退振動で對稱の中心に逆對稱なものを表すと云ふ様に、此の符號から群の性質が解る。又 ν は原子價振動即ち原子價の方向に最大の變位の存する振動、 δ とは變角振動、即ち原子價に直角な方向に最大の變位の有する振動、 τ とは兩 CH_3 基の振れの振動を意味する。 π, σ は變位が對稱軸に平行と直角との方向に存する事を表し、 s, a は對稱の中心に對して對稱と逆對稱とを意味する。従つて例へば $\nu_{CH}(\pi_s)$ とは C-H 原子價振動で對稱軸に平行、對稱の中心に關しては對稱な振動を表す。

マン効果に活性であるが赤外吸収に禁ぜられたものである。此の性質を有する基準振動は3個存在する。即ち $\nu_{CC}(\pi s)$ は C—C 原子価振動, $\nu_{CH}(\pi s)$ は C—H 原子価振動, $\delta_{CH}(\pi s)$ は C—H 変角振動である。而して何れも平衡の位置の対称性を凡て保存してゐるものである。 A_{1u} は C_3 の対称軸にのみ対称な振動で、二つの CH_3 基の C—C 軸の周りの廻轉振動が之に属する。之はラマン効果にも赤外吸収にも禁ぜられてゐる。以下斯様にして 18 個の振動の夫々の性質が第十五表から解る。

次にシス型 (D_{3d}) は三回対称軸 C_3 と此の軸に直角な二回対称軸 C_2 を 3 個と C_3 に直角な対称面 σ_h とを有する。其の爲にシス型の基準振動も第十六表の如く 6 群に分たれる。

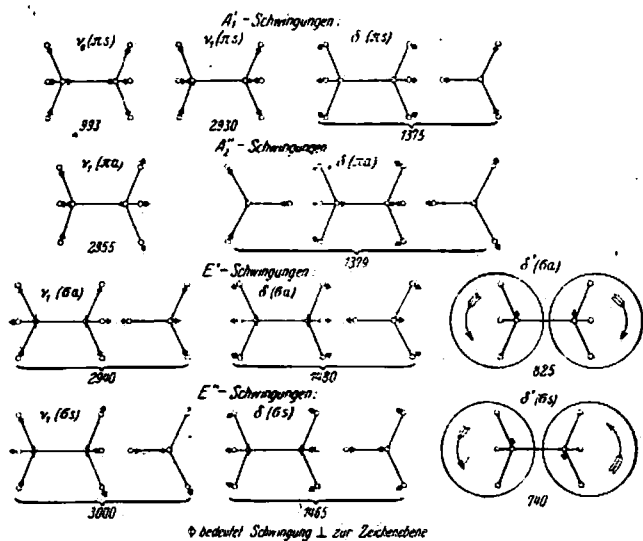
第 16 表 シス型 D_{3d} の基準振動の選擇律

群	対 称	逆対称	ラマン効果 の選擇律	ρ	赤外吸収 の選擇律	群に属する 振動の数	基準振動の性質
A_1'	C_3, C_2, σ_h	—	活性		禁	3	$\nu_{CH}(\pi s), \delta_{CH}(\pi s), \nu_{CC}(\pi s)$
A_1''	C_3, C_2	σ_h	禁		禁	1	τ_f
A_2'	C_3, σ_h	C_2	禁		禁	0	—
A_2''	C_3	C_2, σ_h	禁		活性	2	$\nu_{CH}(\pi a), \delta_{CH}(\pi a)$
E'	σ_h	—	活性		活性	3	$\nu_{CH}(\sigma s), \delta_{CH}(\sigma s), \tau(s)$
E''	—	σ_h	活性	6/7	禁	3	$\nu_{CH}(\sigma a), \delta_{CH}(\sigma a), \tau(a)$

群の記號中 A_1', A_1'' の ' と ''

とは対称面 σ_h に就て対称, 逆対称を表す。シス型に於ける各振動の型式は第六圖の如くである。⁽²⁾

トランス型及びシス型を比較すれば、 A_1 -振動の選擇律には相違がないが、縮退振動に區別のある事が解る。即ちトランス型に於ては縮退振動はラマン効果か赤外線吸収の何れか一方に許されるのみであるが、シス型に於ては E' -振動は赤外線吸収とラマン効果に同時に観測され得る筈である。



第六圖 エタンのシス型基準振動の振動型式

第 17 表 エタン C_2H_6 の基準振動

D_{3d}	D_{3h}	
A_{1g}	A_1'	$\nu_{CH}(\pi s)=2927, \delta_{CH}(\pi s)=1375, \nu_{CC}(\pi s)=993$
A_{2g}	A_2''	$\nu_{CH}(\pi a)=2926, \delta_{CH}(\pi a)=1380,$
E_g	E'	$\nu_{CH}(\sigma s)=2980, \delta_{CH}(\sigma s)=1480, \tau(s)=827$
E_g	E''	$\nu_{CH}(\sigma a)=2970, \delta_{CH}(\sigma a)=1460, \tau(a)=1120$
A_{1u}	A_1''	$\tau_f=300$

未知の振動数=1120 cm^{-1} , 障壁ポテンシアル=3000 cal./mole, 内部廻轉振動=300 cm^{-1} .

エタン分子の基準振動を總括して示すと第十七表の如くである。

之を要するに振動スペクトルの結果はシス、トランス型の區別をなし得る可能性は大にあるのであるが、現在迄の所では、選擇律の結果からではシス型の方が有利な程度であつて、兩者の何れかを決定するには尙不充分である。

[V] 熱力學的函數の諸數値

(1) 炭化水素生成の ΔS , ΔH , ΔF

炭素及び水素より炭化水素生成の 298.1°K に於ける ΔS , ΔH , ΔF の値は既に其一の第二表に示した如く、炭素と水素の反應系に對してはパラフィン系炭化水素が生成系として安定であると云ふ事が判つたのである。第二表は主として Rossini の蒐集によるものであるが、分枝結鎖パラフィンの數種は Pitzer の蒐集によるものである。

(2) 温度の函數としての比熱及び ΔF 式

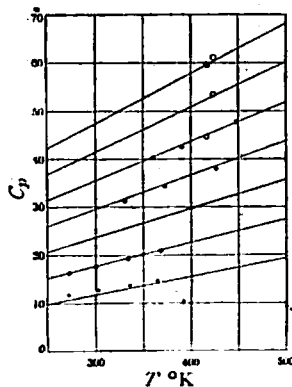
温度の函數としての比熱式に就て既知のものを拾つて列舉すれば第十八表の如くである。⁽⁹⁾

第 18 表 比 熱 式

一般式: $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (or dT^2)

物 質	分 子 式	a	b × 10 ³	c × 10 ⁻⁵	文 献
飽和炭化水素:					
メタン	CH ₄ (g)	6.73	10.2	-1.118	(100, 101)
エタン	C ₂ H ₆ (g)	4.26	28.5	—	(102, 103, 104)
プロパン	C ₃ H ₈ (g)	4.16	42.8	—	(102, 104)
正ブタン	C ₄ H ₁₀ (g)	4.64	55.8	—	(102, 104)
正ペンタン	C ₅ H ₁₂ (g)	5.16	68.7	—	(102, 104)
正ヘキサン	C ₆ H ₁₄ (g)	5.74	81.9	—	(102)
正ヘプタン	C ₇ H ₁₆ (g)	6.38	94.6	—	(102)
正オクタン	C ₈ H ₁₈ (g)	6.89	107.6	—	(102)
正ノナン	C ₉ H ₂₀ (g)	7.40	120.6	—	(102)
正デカン	C ₁₀ H ₂₂ (g)	7.91	133.6	—	(102)
不飽和炭化水素:					
エチレン	C ₂ H ₄ (g)	3.82	22.0	—	(102, 103, 104)
プロピレン	C ₃ H ₆ (g)	4.00	37.2	—	(102, 104)
1-ブテン	C ₄ H ₈ (g)	4.61	51.3	—	(102, 104)
1-ペンテン	C ₅ H ₁₀ (g)	4.95	65.9	—	(102, 104)
1-ヘキセン	C ₆ H ₁₂ (g)	5.57	79.5	—	(102)
1-ヘプテン	C ₇ H ₁₄ (g)	6.24	92.5	—	(102)
1-オクテン	C ₈ H ₁₆ (g)	6.75	105.5	—	(102)
1-ノネン	C ₉ H ₁₈ (g)	7.27	118.5	—	(102)
1-デケン	C ₁₀ H ₂₀ (g)	7.78	131.4	—	(102)
元素及び無機化合物:					
石 墨	C(s)	2.673	2.617	-1.169	(105)
水 素	H ₂ (g)	6.62	0.81	—	(105, 106)
酸素	O ₂ (g)	8.27	0.258	-1.877	(105, 107)
一酸化炭素	CO(g)	6.60	1.20	—	(105, 108)
二酸化炭素	CO ₂ (g)	10.34	2.74	-1.955	(105, 108, 109)
水*	H ₂ O(g)	7.187	2.373	—	(110)

* $d \times 10^7 = 2.084$.



第七圖

種々のパラフィン炭化水素の
 実験比熱に対する(55)式
 の比較。

曲線及び点(実験値)は上から
 下へオクタン、ヘプタン
エタンである。

第十八表は正パラフィンと1-オレフィンに就てのみの比熱式を掲げたが、實際上分枝結鎖の炭化水素の比熱の数値に就ては信用出来るものが少ないのである。

Pitzer は最近パラフィン炭化水素に就て温度の函数としての比熱式を求めて、次の様な便利な式を提出した。¹⁷⁾

$$C_p^0 = 5.65n - 0.62 + t(0.0111n + 0.0158) \quad (55)$$

茲に n は炭素原子の数で t は攝氏の温度である。此の式はエタン以上のどの炭化水素に就ても良く當筋るもので、直鎖、分枝結鎖何れにても実験値と良く一致するのである。第七圖は上式にて計算した比熱と実験値との比較であつて、450°K 以上に於ても実験値との差は數パーセントに過ぎず、1000°K 以上に於ても大なる誤差は無いのである。第七圖のエタン及びプロパンの実験値は Kistiakowsky 及び Rice の研究で、他の數値は Pitzer の研究によるものである。

次に温度の函数としての反應熱 (ΔH) は

$$\int d\Delta H = \int \Delta C_p dT \quad (56)$$

にて表はされるから、比熱式を利用して ΔC_p が求まれば、之を積分して ΔH の式が求まる。

$$\Delta H = \Delta H_0 + \alpha' T + \frac{1}{2} b' T^2 + \frac{1}{3} c' T^3 \quad (57)$$

ΔF 式を求めるには上式を

$$\int \frac{d(\Delta F)}{dT} = - \int \frac{\Delta H}{T^2} \quad (58)$$

に代入して積分すれば、

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_0 - \alpha' T \ln T - \frac{1}{2} b' T^2 - \frac{1}{6} c' T^3 + IT' \quad (59)$$

を得る。故に炭化水素の 25°C に於ける生成熱、或は反應物質及び生成物のエントロピーが判明してゐれば、其等を用ひて炭化水素生成に就て温度の函数としての ΔF 式が求まる。¹⁸⁾

第 19 表 温度の函数としての標準自由エネルギー式

一般式: $\Delta F_T^0 = \Delta H_0 + aT \ln T + bT^2 + cT^{-1}$ (or $+dT^3$) $+ IT$

物 質	分子式	ΔH_0	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	I
飽和化合物:						
メタン	CH_4	-15,376	9.183	-2.98	-0.0255	-40.65
エタン	C_2H_6	-14,088	20.95	-10.42	-1.169	-93.84
プロパン	C_3H_8	-15,938	30.34	-15.86	-1.754	-131.5
正ブタン	C_4H_{10}	-18,309	39.15	-20.64	-2.338	-165.5
イソブタン	C_4H_{10}	-19,944	39.15	-20.64	-2.338	-161.5
正ペンタン	C_5H_{12}	-20,745	47.93	-25.38	-2.923	-198.2

イソペンタン	C_5H_{12}	-22,677	47.93	-25.38	-2.923	-195.4
テトラメチルメタン	C_5H_{12}	-25,416	47.93	-25.38	-2.923	-188.3
正ヘキサシ	C_6H_{14}	-23,403	56.64	-30.27	-3.507	-232.7
正ヘプタン	C_7H_{16}	-26,183	65.29	-34.90	-4.092	-264.3
正オクタン	C_8H_{18}	-28,939	74.07	-39.69	-4.676	-299.6
正ノナン	C_9H_{20}	-31,681	82.89	-44.45	-5.260	-333.7
正デカン	$C_{10}H_{22}$	-34,447	91.64	-49.25	-5.845	-367.3
不飽和化合物:						
エチレン	C_2H_4	17,069	14.77	-7.575	-1.169	-83.04
プロピレン	C_3H_6	12,056	23.88	-13.46	-1.754	-120.9
1-ブテン	C_4H_8	9,988	32.56	-18.80	-2.338	-153.7
2-シス-ブテン	C_4H_8	8,217	32.56	-18.80	-2.338	-151.9
2-トランス-ブテン	C_4H_8	7,267	32.56	-18.80	-2.338	-151.3
イソブテン	C_4H_8	6,400	32.56	-18.80	-2.338	-149.7
1-ペンテン	C_5H_{10}	7,530	41.52	-24.35	-2.923	-188.3
1-ヘキセン	C_6H_{12}	4,538	50.19	-29.45	-3.507	-221.2
1-ヘプテン	C_7H_{14}	1,732	58.81	-34.25	-4.092	-253.9
1-オクテン	C_8H_{16}	-1,023	67.59	-39.05	-4.676	-287.8
1-ノネン	C_9H_{18}	-3,787	76.37	-43.80	-5.260	-321.6
1-デケン	$C_{10}H_{20}$	-6,539	85.15	-48.55	-5.845	-355.5
飽和化合物:						
2-メチルペンタン	C_6H_{14}	-25,153	56.64	-30.27	-3.507	-228.7
3-メチルペンタン	C_6H_{14}	-28,053	56.64	-30.27	-3.507	-221.6
2,2-ジメチルブタン	C_6H_{14}	-26,953	56.64	-30.27	-3.507	-224.7
2,3-ジメチルブタン	C_6H_{14}	-30,893	65.29	-34.90	-4.092	-254.6
2,2-ジメチルペンタン	C_7H_{16}	-29,793	65.29	-34.90	-4.092	-257.7
3,3-ジメチルペンタン	C_7H_{16}	-27,993	65.29	-34.90	-4.092	-261.7
2,3-ジメチルペンタン	C_7H_{16}	-32,693	65.29	-34.90	-4.092	-250.6
2,4-ジメチルペンタン	C_7H_{16}	-30,709	74.07	-39.69	-4.676	-295.6
2-メチルヘキサシ	C_7H_{16}	-33,609	74.07	-39.69	-4.676	-288.5
3-メチルヘキサシ	C_7H_{16}	-32,509	74.07	-39.69	-4.676	-291.6
3-エチルペンタン	C_7H_{16}	-34,309	74.07	-39.69	-4.676	-287.6
2,2,3-トリメチルブタン	C_7H_{16}	-35,409	74.07	-39.69	-4.676	-284.5
2-メチルヘプタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
3-メチルヘプタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
3-エチルペンタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2-メチル-3-エチルペンタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,2-ジメチルヘキサシ	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
3,3-ジメチルヘキサシ	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2-メチル-3-エチルペンタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,3-ジメチルヘキサシ	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,4-ジメチルヘキサシ	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,5-ジメチルヘキサシ	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
3,4-ジメチルヘキサシ	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,3,4-トリメチルペンタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,2,3-トリメチルペンタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,3,3-トリメチルペンタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,2,4-トリメチルペンタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
2,2,3,3-テトラメチルブタン	C_8H_{18}	-38,309	74.07	-39.69	-4.676	-277.4
不飽和化合物:						
2-メチル-2-ブテン	C_6H_{10}	2,179	41.52	-24.35	-2.923	-182.5

3-メチル-1-ブテン	C_5H_{10}	5,596	41.52	-24.35	-2.923	-184.3
2-メチル-1-ブテン	C_5H_{10}	3,750	41.52	-24.35	-2.923	-184.3
2-トランス-ペンテン	C_5H_{10}	4,822	41.52	-24.35	-2.923	-185.9
2-シス-ペンテン	C_5H_{10}	5,769	41.52	-24.35	-2.923	-186.5
2,3-ジメチル-2-ブテン	C_6H_{12}	2,402	50.19	-29.45	-3.507	-213.0
3,3-ジメチル-1-ブテン	C_6H_{12}	198	50.19	-29.45	-3.507	-210.1
4-メチル-2-トランス-ペンテン	C_6H_{12}	198	50.19	-29.45	-3.507	-214.8
2,3-ジメチル-1-ブテン	C_6H_{12}	-1,002	50.19	-29.45	-3.507	-213.2
2-エチル-1-ブテン	C_6H_{12}	1,098	50.19	-29.45	-3.507	-217.2
2-メチル-1-ペンテン						
4-メチル-2-シス-ペンテン	C_6H_{12}	1,198	50.19	-29.45	-3.507	-215.4
2-メチル-2-ペンテン	C_6H_{12}	-502	50.19	-29.45	-3.507	-215.4
3-メチル-2-シス-ペンテン						
3-メチル-2-トランス-ペンテン						
3-メチル-1-ペンテン	C_6H_{12}	2,798	50.19	-29.45	-3.507	-217.2
4-メチル-1-ペンテン						
3-トランス-ヘキセン	C_6H_{12}	1,998	50.19	-29.45	-3.507	-218.8
2-トランス-ヘキセン						
3-シス-ヘキセン	C_6H_{12}	2,998	50.19	-29.45	-3.507	-219.4
2-シス-ヘキセン						
2,4,4-トリメチル-1-ペンテン	C_8H_{16}	-9,283	67.59	-39.05	-4.676	-272.7
2,4,4-トリメチル-2-ペンテン	C_8H_{16}	-10,883	67.59	-39.05	-4.676	-270.9
無機化合物:						
一酸化炭素	CO	-25,556	0.208	0.773	-1.054	-24.49
二酸化炭素	CO ₂	-93,478	0.603	0.0675	-0.5455	-5.398
二硫化炭素	CS ₂	-26,320	-9.03*	7.30	1.106	-17.04
水**	H ₂ O	-56,485	3.568	0.7172	-0.4693	-13.39
硫化水素	HS	-3,725	7.02*	1.865	—	-31.82
アモニア	NH ₃	-9,560	13.96*	-2.19	0.199	-15.39
二酸化硫黄	SO ₂	-70,635	1.04*	2.542	0.084	-7.16
三酸化硫黄	SO ₃	-92,235	3.34*	2.542	0.084	6.28

** 水の場合には $d \times 10^5 = -3.474$.* 此の場合のみ a 項は $aT \log T$ とする.

第十九表に於て分枝結鎖の異性体の比熱は、パラフィン系に於ては正パラフィンの値を用ひ、オレフィン系に就ては1-オレフィンの値が用ひられてゐる。第十九表に於て ΔH_0 及び I は現在迄に熱測定の方で間接的に判明してゐる限りに於て異なつた値が採用されてゐる。第十九表のメタン~1-デケン迄の ΔF 式は信用し得るに足る正確なる値である。2-メチルペンタン~2,2,4-トリメチル-2-ペンタン迄の ΔF 式は前者に比較すれば 少々正確度は低下してゐる。

(3) $(H_0^0 - F_0^0)/T$ 及び $(H_T^0 - H_0^0)$ 函数

(51) 及 (52) 式に示した熱力學的函数 $(H_0^0 - F_0^0)/T$, $(H_T^0 - H_0^0)$ 及び生成の ΔH_0^0 の函数を炭化水素生成に對して温度範圍 298.1~1500°K に就て求めると第二十表の如くなる。

第二十表は瓦斯狀正パラフィン炭化水素に就てであり、高級分枝結鎖パラフィンに就ては第二十一表の如くである。⁷¹⁾

第二十二表は不飽和炭化水素に對する熱力學的函数を示したものである。⁷¹⁾

第 20 表 瓦斯状パラフィン炭化水素に対する熱力学の函数

函 数	$T(^{\circ}K)$	メタン	エタン	プロパン	正ブタン	イソブタン	正ペンタン
$\frac{H_0^0 - F_T^0}{T}$ (cal. per degree)	298.1	36.42	45.25	52.83	58.54	56.14	64.19
	400	38.82	48.20	56.62	63.56	60.85	70.32
	500	40.72	50.72	59.98	68.02	65.13	75.80
	600	42.36	53.06	63.13	72.16	69.21	80.89
	800	45.18	57.28	69.00	79.93	76.90	90.51
	1000	47.62	61.12	74.44	87.12	83.99	99.37
$H_T^0 - H_0^0$ (Kcal.)	1500	52.81	69.49	86.30	102.65	99.54	118.49
	298.1	2.397	2.865	3.535	4.66	4.29	5.68
	400	3.31	4.27	5.59	7.43	7.08	9.12
	500	4.35	6.02	8.08	10.77	10.46	13.26
	600	5.55	8.03	11.06	14.63	14.39	18.04
	800	8.3	12.78	17.91	23.08	23.50	29.21
ΔH_0^0 (生成) (Kcal.)	1000	11.4	18.37	25.92	34.13	34.00	42.08
	1500	21.4	34.56	48.77	63.74	64.00	78.42
		-15.96 ± 0.07	-16.48 ± 0.1	-19.44 ± 0.15	-23.25 ± 0.2	-24.52 ± 0.2	-27.03 ± 0.3

函 数	2-メチル ブタン	テトラメチル メタン	正ヘキサン	正ヘプタン	正オクタン	Δc_{H_2}
$\frac{H_0^0 - F_T^0}{T}$ (cal. per degree)	64.70	56.28	69.86	75.52	81.18	5.66
	70.40	61.87	77.12	83.91	90.70	6.79
	75.64	67.13	83.63	91.46	99.29	7.83
	80.63	72.18	89.69	98.47	107.25	8.78
	90.12	81.71	101.15	111.78	122.39	10.61
	98.87	90.55	111.68	123.98	136.27	12.29
$H_T^0 - H_0^0$ (Kcal.)	118.01	109.96	134.40	150.29	166.17	15.88
	5.17	5.05	6.71	7.74	8.77	1.03
	8.63	8.56	10.83	12.54	14.24	1.71
	12.84	12.84	15.77	18.27	20.77	2.50
	17.70	17.81	21.46	24.89	28.30	3.42
	28.98	29.37	34.76	40.31	45.86	5.55
ΔH_0^0 (生成) (Kcal.)	41.91	42.54	50.04	58.00	65.95	7.95
	78.69	79.50	93.10	107.79	122.46	14.67
	-28.45 ± 0.3	-31.07 ± 0.3	-31.05 ± 0.5	-35.15 ± 0.8	-39.25 ± 1.0	-4.11 ± 0.2

第 21 表 高級分枝結鎖パラフィンに対する熱力学の函数

物 質	$(H_0^0 - F_T^0)/T$			$(H_T^0 - H_0^0)$			ΔH_0^0 (生成)
	298.1	600	1000	298.1	600	1000	
	cal. per degree	cal. per degree	cal. per degree	kcal.	kcal.	kcal.	kcal.
2-メチルペンタン	69.7	88.7	110.4	6.07	21.1	49.9	-32.2 ± 0.7
3-メチルペンタン	69.7	88.6	110.4	6.04	21.1	50.1	-32 ± 2
2,2-ジメチルブタン	66.0	84.6	106.4	5.87	20.9	50.2	-34.6 ± 0.7
2,3-ジメチルブタン	66.3	85.4	107.3	6.02	21.3	50.3	-34 ± 2
2-メチルヘキサン	75.5	97.6	122.9	7.15	24.5	57.8	-36.3 ± 0.8
3-メチルヘキサン	77.8	99.5	124.6	6.98	24.2	57.5	-36 ± 2
3-エチルペンタン	75.7	96.8	121.5	6.74	23.8	56.9	-35 ± 2
2,2-ジメチルペンタン	71.0	92.2	117.3	6.69	24.1	57.8	-38.5 ± 1.0
2,3-ジメチルペンタン	76.5	97.7	122.4	6.65	23.9	57.2	-36 ± 2
2,4-ジメチルペンタン	72.3	93.6	118.6	6.66	24.1	57.7	-37 ± 2
3,3-ジメチルペンタン	72.8	94.3	119.4	6.73	24.2	58.0	-37 ± 2
2,2,3-トリメチルブタン	70.2	91.5	116.6	6.59	24.2	58.1	-38 ± 2
2,2,4-トリメチルペンタン	76.5	100.5	128.9	7.41	27.3	65.7	-43.4 ± 2
2,2,3,3-テトラメチルブタン	69.4	93.6	122.3	7.35	27.6	66.6	-43 ± 2

第 22 表 不飽和炭化水素に対する熱力学函数

函 数	T	エチレン	プロピ レ ン	1-ブテン	シス-2- ブテン	トランス- 2-ブテン	"イソ ブテン"	アセチ レ ン
$\frac{H_0^0 - F_T^0}{T}$ (cal. per degree)	298.1	44.05	54.3	62.0	60.0	59.4	57.0	40.01
	400	46.7	57.6	66.3	64.3	63.7	61.6	42.49
	500	48.8	60.6	70.2	68.2	67.6	65.6	44.56
	600	50.8	63.3	73.9	71.7	71.1	69.4	46.38
	800	54.4	68.3	80.6	78.4	77.8	76.3	49.50
	1000	57.5	72.9	86.8	84.4	83.8	82.5	52.14
	1500	64.2	82.8	100.3	97.5	96.9	95.9	57.43
$H_{298.1}^0 - H_0^0$ (Kcal.)		2.59	3.20	3.99	4.06	4.06	4.25	2.41
ΔH_0^0 (生成) (Kcal.)		14.51	8.58	5.49	3.65	2.70	1.64	54.34
		± 0.07	± 0.2	± 0.26	± 0.3	± 0.3	± 0.3	± 0.24

此等の熱力学函数の数値は直ちに反応の平衡恒数の計算に、或は自由エネルギーの算出に役立つ點で重要である。即ち今反應として

$$aA + bB + \dots = mM + nN + \dots \quad (60)$$

を考へる時、平衡恒数 (K) は、

$$K = P_M^m P_N^n \dots / P_A^a P_B^b \dots \quad (61)$$

で與へられ、 $R \ln K_T$ は次式にて示される。

$$R \ln K_T = -\Delta F/T = \sum (H_0^0 - F_T^0)/T - (1/T) \sum \Delta H_0^0 \quad (62)$$

此の場合 $\sum$ の中に含まれる熱力学函数は反應生成物に就ては+、反應物質に就ては-である。即ち

$$\sum () = m()_M + n()_N + \dots - a()_A - b()_B - \dots \quad (63)$$

にて示される。

第二十表に於けるメタン及び第二十二表に於けるアセチレンの自由エネルギー函数の値は Kassel⁽¹¹⁾ の研究より引用したものである。第二十、二十一、二十二表の熱力学函数の数値は信用するに足るものであり、特に第二十表は正確で自由エネルギー函数は 0.1 cal. per degree 以下の誤差である。

實際の計算上の便宜の爲 C (石墨)⁽¹¹²⁾、H₂^(113, 114)、H₂O(g)^(115, 116)、CO^(112, 117)、CO₂⁽¹¹⁸⁾、O₂⁽¹⁰⁷⁾ に就ての熱力学函数を表示すれば、第二十三表の如くなる。

第 23 表 C, H₂, H₂O(g), CO, CO₂, O₂ に対する熱力学函数

函 数	T	C (石墨)	H ₂	H ₂ O(g)	CO	CO ₂	O ₂
$\frac{H_0^0 - F_T^0}{T}$ (cal. per degree)	298.1	0.545	24.436	37.191	40.364	43.578	42.081
	400	0.854	26.438	39.529	42.408	45.848	44.127
	500	1.180	27.965	41.316	43.963	47.681	45.691
	600	1.510	29.218	42.789	45.238	49.261	46.984
	800	2.164	31.204	45.153	47.271	51.921	49.062
	1000	2.798	32.752	47.039	48.876	54.137	50.715
	1500	4.206	35.605	50.647	51.880	58.513	53.826
$H_T^0 - H_0^0$ (Kcal.)	298.1	0.251	2.023	2.365	2.073	2.240	2.069
	400	0.51	2.731	3.190	2.784	3.197	2.798
	500	0.83	3.430	4.019	3.490	4.227	3.524
	600	1.20	4.128	4.874	4.209	5.328	4.280
	800	2.07	5.537	6.669	5.701	7.697	5.855
	1000	3.07	6.966	8.583	7.258	10.233	7.499
	1500	6.0	10.696	13.89	11.363	17.02	11.77
ΔH_0^0 (生成) (Kcal.)		0.00	0.00	-57.108	-27.18	-93.949	0.00
				± 0.01	± 0.03	± 0.011	

(4) 熱力學的函数より平衡恒数の算出

反應系及び生成系の熱力學的函数が解つてゐれば (62) 式に従つて平衡恒数が算出される。二三の反應に就て表示した熱力學的函数を用ひて平衡恒数の計算を行ふと、第二十四表の如くなる。⁷¹⁾

第 24 表 熱力學的函数より平衡恒数 (K) の計算値

反 應	K_{298}	K_{600}	K_{1000}
$n-C_4H_{10} = iso-C_4H_{10}$	2.5	0.7	0.4
$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	1.3×10^{-15}	1.7×10^{-4}	5
$C_3H_8 = CH_4 + C_2H_4$	7×10^{-8}	1.0	6×10^2
$n-C_nH_{2n+2} = C_2H_4 + n-C_{n-2}H_{2n-2} \ (n \geq 7)$	3×10^{-10}	0.09	170
$(CH_3)_2CCH_2CH(CH_3)_2 = iso-C_4H_{10} + iso-C_4H_8$	9×10^{-8}	7	5×10^3
$n-C_7H_{16} = (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_3$	7	1.6	1.0
$n-C_7H_{16} = (CH_3)_3CCH_2CH_2CH_3$	29	0.7	0.2
$n-C_7H_{16} = (C_2H_5)_3CH$	1.1	0.4	0.3
$n-C_7H_{16} = (CH_3)_3CCH(CH_3)_2$	10	0.4	0.1

炭化水素の反應の平衡恒数を直接測定してゐる研究は、從來非常に少く僅かにプロピレンやブテンの水素添加¹¹⁹⁾や Montgomery, McAteer, Franke¹²⁰⁾ によるブタンの異性化反應の研究が代表的なものとしてある事が知られてゐるのみである。ブタンの異性化反應の平衡恒数は實測によると計算より出した $K_{298} = 2.5$ より少しく大きい値を示してゐる。

(5) 熱力學的函数より反應熱の算出

反應熱 (ΔH_T) は次式により容易に求められる。

$$\Delta H_T = \sum (H_T^0 - H_0^0) + \sum \Delta H_0^0 \quad (64)$$

上式の $\sum$ は (63) 式に示したと同様の意味である。二三の代表的な計算値を示すと第二十五表の如くである。⁷¹⁾

第 25 表 熱力學的函数より反應熱 (ΔH) の計算値

反 應	反 應 熱	
	ΔH_{500}	ΔH_{1000}
$C_3H_8 = CH_4 + C_2H_4$	kcal. 20.0	kcal. 21.6
$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	31.1	34.6
$C_7H_{16} + 11O_2 = 7CO_2 + 8H_2O$	-1074.65	-1079.56
$n-C_3H_{12} = (CH_3)_4C$	-4.46	-3.58

尚エントロピー (S_T^0) も亦熱力學的函数から

$$S_T^0 = (H_0^0 - F_T^0)/T + (H_T^0 - H_0^0)/T \quad (65)$$

によつて求め得られる。

(6) 熱力學的函数の結合函数

(62) 及び (64) 式より直ちに解る様に平衡恒数や反應熱の計算には

$$-F^*/T = (H_0^0 - F_0^0)/T - \Delta H_0^0/T \quad (66)$$

$$H_T^* = (H_T^0 - H_0^0) + \Delta H_0^0 \quad (67)$$

にて示される所の F^*/T 及び H^* の数値が與へられてゐれば好都合である。第二十六表はパラフィン系炭化水素に就て此等の函数を求めたものである。⁷¹⁾ Rodebush は International Critical Tables に於て此の函数を提出してゐる。又最近は Aston¹²¹⁾ によつても用ひられてゐる。

第 26 表 結合自由エネルギー及び熱函数

$$F_T^*/T = (H_0^0 - F_T^0)/T - \Delta H_0^0/T$$

$$H_T^* = (H_T^0 - H_0^0) + \Delta H_0^0$$

函 数	T	メタン	エタン	プロパン	正ブタン	イソブタン
$\frac{F^*}{T}$	298.1	89.96	100.53	118.04	136.54	138.40
	400	78.72	89.40	105.22	121.69	122.15
	500	72.64	83.68	98.86	114.52	114.17
	600	68.97	80.53	95.54	110.92	110.09
	800	65.13	77.88	93.30	108.99	107.55
	1000	63.58	77.69	93.88	110.37	108.51
	1500	63.45	80.48	99.26	118.15	115.89
H^*	0	-15.96	-16.48	-19.44	-23.25	-24.52
	298.1	-13.56	-13.02	-15.91	-18.59	-20.23
	400	-12.65	-12.21	-13.85	-15.82	-17.44
	500	-11.61	-10.46	-11.36	-12.48	-14.06
	600	-10.41	-8.45	-8.38	-8.62	-10.13
	800	-7.66	-3.70	-1.53	+0.43	-1.02
	1000	-4.56	+1.89	+6.48	10.88	+9.48
	1500	+5.44	18.08	29.33	40.49	39.48

[VI] 統計力学よりの熱力学的函数と實測値との比較

統計力学よりの熱力学的函数と實測値を比較するには次の三つの方法がある。即ち (41), (42), (43) 式或は (44), (45), (46) 式によつて計算された瓦斯状炭化水素のエントロピーの数値を第三法則を用ひて得られた数値と比較する事である。次に (47), (48), (50) 式或は (51), (52), (53) 式によつて ΔF^0 を計算して之と平衡恒数の實測値から計算される ΔF^0 を比較する事である。最後に比熱(瓦斯)に就て計算値と實測値を比較する事である。

(1) 第三法則エントロピーとの比較

統計力学よりのエントロピーと熱測定によるエントロピーは、若し比較する炭化水素が低温度で完全結晶でなく、第三法則が適用出来ない場合か、或は炭化水素の分子の内部廻轉を障碍するポテンシャルの大きい場合を除いては兩者は一致す可きである。メチル基の如き原子團を含む可なり複雑な分子になると必ずしも一致するとは限らない。

第二十七表は相當複雑な分子に就て 10°K 附近迄の低温度の熱数値を用ひてエントロピーの比較を行つたものである。表の第二列目は分子の内部廻轉は自由なものと假定して計算されたエントロピー (S_f) と熱測定によるエントロピー (S_t) との差を示したものである。

第 27 表

化 合 物	$S_f - S_0$	ポテンシアル	文 献
	<i>cal. per degree per mole</i>	<i>cal.</i>	
メチルアルコール	1.75	6,400	Kassel (62)
テトラメチルメタン	8.6	4,500 (4)	Aston and Messerly (122); Pitzer (70)
エタ ン	1.55	3,150 (1)	Kemp and Pitzer (74)
メチルアミン	1.64	3,000 (1)	Aston, Siller, and Messerly (123)
プロパン	3.4	3,300 (2)	Kemp and Egan (124)
エチルアルコール	3.2	3,000 (1)	Schumann and Aston (125)
		10,000 (1)	
イソプロピルアルコール	4.2	3,400 (2)	Schumann and Aston (126)
		5,000 (1)	
アセトン	0.6	1,000 (2)	Schumann and Aston (126)
ジメチルアミン	3.73	3,460 (2)	Aston, Eidinoff, and Forster (127)
ジメチルアセチレン	-0.3	0	Osborne, Garner, and Yost (128)

分子内部廻轉を無視すれば統計力學的エントロピーと熱測定によるエントロピーとが一致すると考へられるから、表の第三列目は兩者の値の差より求めた分子内の廻轉群の廻轉を障碍するポテンシアルを示したものである。尚第三列目の内の括弧は廻轉群の数である。

(2) 平衡恒数の比較

分子の内部廻轉を障碍するポテンシアルを考慮に入れれば、統計力學的に自由エネルギー函数より平衡恒数が求まる。二三の反應に就て實測値との比較をすると第二十八表の如くなる。

第 28 表

平 衡	計算値と實測値の比較	文 献
$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	兩者の値一致	Smith and Vaughan (72) Teller and Topley (73) Kemp and Pitzer (74) Pease and Byers (129)
$CO + 2H_2 = CH_3OH$	兩者の値一致	Kassel (130)
$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$	兩者の値一致	Schumann and Aston (125)
$(CH_3)_2CHOH = (CH_3)_2CO + H_2$	16%の差	Schumann and Aston (126)

第二十八表に於て第二列目は實測の平衡恒数と統計力學的計算値との間の差のパーセントを表はしたものである。尚計算値を求めるに當つては第二十七表の障碍ポテンシアルの値を用ひて計算したものである。 $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$, $CO + 2H_2 = CH_3OH$, $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$ の反應は計算値と實測値とが極めて良い一致を示してゐる事は注目に値する。

(3) 比熱の比較

統計力學的方法による熱力學的函数を吟味する第三番目の方法は、スペクトルの數値及び分子論的數値から計算される比熱と實測値との比較を行ふ事である。Kistiakowsky 及び其の共同研究者等は此の方面で見事な結果を擧げてゐる事は一部既に前にも述べた所である。^(131, 132, 133, 134)

比熱から求めた内部廻轉の障碍ポテンシアルを示すと第二十九表の如くである。

第 29 表 比熱から求めた内部廻轉の障壁ポテンシアル

物 質	V	文 献
エタ ン	cal. 2750	Kistiakowsky, Lacher, and Stitt (131)
ブ ロ バ ン	3400	Kistiakowsky, Lacher, and Ransom (135)
ブ ロ ビ レ ン	2120	Crawford, Kistiakowsky, Rice, Wells, and Wilson (133)
デメチルアセチレン	<500	Crawford and Rice (134)

以上の如く、統計力學的に熱力學的函数を求めるに當つて内部廻轉の障壁ポテンシアルを考へに入れなければならぬ場合には、其のポテンシアルの數値を自由廻轉と見做して算出された數値に補正する事によつて正確に實測値と合致さす事が出来るのである。

若し簡単な炭化水素或は其の誘導體で内部廻轉の障壁ポテンシアルを考慮しなくても良い場合には統計力學的に求めた比熱と實測値とは極めて良い一致を示すであらう事は明かである。最近 Glockler 及び Edgell⁽³⁰⁾ はハロゲン化メタンの比熱に就て簡単な計算を行ひ、其の計算値が統計力學的に計算した値と良く一致する事を觀てゐる。原子價結合手の伸縮に基く振動と結合手のなす原子價角の變角振動の二種類の振動の比熱に對する寄與を考へ入れれば次式を得る。

$$C_p^0 = 4R + \sum_i C_{v_i}^0 + \sum_j C_{\theta_j}^0 \quad (68)$$

上式の右邊の第一項は並進、廻轉のエネルギーの寄與に $C_p - C_v = R$ を加へたものである。第二項は Einstein の比熱の式(脚註 xxxvi 式)から相當正確な近似値を求める事が出来る。第三項の變角振動は凡ての角の綜合函数であるので、第二項の様な計算は出来ないが近似的に、

第 30 表 比熱に對する原子價角及び原子價振動の寄與

原 子 價 角	θ	C_{θ}^0		
		298.1	373.1	473.1°K
HCH	1893 cm ⁻¹	0.0186	0.0738	0.213
HCCl	942	0.451	0.738	1.052
ClCCl	332	1.614	1.738	1.826
HCF	1191	0.214	0.438	0.740
FCF	483	1.292	1.503	1.668
FCCl	326	1.625	1.746	1.832
HCBBr	883	0.530	0.825	1.132
BrCBr	242	1.777	1.849	1.901
FCBr	410	1.452	1.622	1.751
ClCBr	293	1.688	1.789	1.860
一 結 合 手	ν	C_{ν}^0		
C-H	3000	0.0002	0.0026	0.0188
C-F	1050	0.330	0.595	0.910
C-Cl	730	0.778	1.073	1.344
C-Br	610	1.017	1.284	1.507

$$(68) \text{ 式の第三項} = \frac{5}{6} \sum n_j C_{\delta_j}^0 \quad (69)$$

にて表はす事が出来る。茲に n_j は j 角の数、 $C_{\delta_j}^0$ は假定的な特有變角振動数 δ_j を用いた Einstein の函数である (但し CX_4 型の分子にはこの計算は適用出来ない)。 δ_j は従来のスペクトル数値から統計的に求める事が出来る。第三十表は比熱に對する原子價角及原子價振動の寄與を示したものである。第三十表を用ひて (68) 及び (69) 式に従つて實際のハロゲン化メタンの比熱を計算する事が出来る。Glockler 及び Edgell は斯くして計算した値と統計力學的に求めた値とを比較すると最大偏差 2.7% で平均 $\pm 0.9\%$ の偏差で一致する事を認めてゐる。

炭化水素の熱力学 (其二) を終るに當つて筆者は本紹介の意義を茲に明かにし度いと思ふ。我國は目下燃料問題を技術的にも円滑に、且つ急速に解決に向つて突進しなければならないのである。従つて出来るだけ數値的なものに重點を置いて紹介を行つたつもりである。特に我々化學者にとつては炭化水素を研究の對稱にする場合、之の熱力學的數値は直接必要である。又我々にとつて炭化水素の反應の平衡を直接實驗によつて測定する事は可なり困難な仕事であつて、此の意味から云つて間接的な數値も亦必要である。内部廻轉のポテンシアルや立體障壁の問題は熱力学以外の分野に於ても相當重要である。

第 31 表 パラフィン炭化水素の性質.**

() は文献, [] は推定値.

パラフィン炭化水素	B.P., °C.	M.P., °C.	d_4^{20}	n_D^{20}	文 献	アニリン ポイント	オクタン價	
							發表値	推定値
メ タ ン	-161.58	-182.6	0.424 (-162°C)	—	(146)	—	125	—
エ タ ン	-88.63 (156)	-183.2 (159)	0.341 (161)	—	(146)	—	125	—
プロ パ ン	-42.17 (151)	-187.1	0.5042 (160)	1.2957	(146)	(148)	125	—
正 プ タ ン	-0.50	-138.20	0.5789	1.3324 (148)	(139)	84.1 (148, 157)	94	[92]
2-メチルプロパン (イソブタン)	-11.72	-159.42	0.5593	1.3233 (148)	(138)	109 (148, 157)	100	[99]
正 ペ ン タ ン	36.08	-129.7	0.6202 (170)	1.3577	(146)	71.5 (170)	63	[64]
2-メチルブタン (イソペンタン)	27.95	-160.0 (159)	0.6197	1.3539	(170)	78.4	90	[90]
2,2-ジメチルプロパン (ネオペンタン)	9.45	-16.63	0.593	1.339	(146)	[102]	116	[112]
正 ヘ キ サ ン	68.74	-95.3 (159)	0.6594	1.3750	(153, 170)	69.1	32	[32]
2-メチルペンタン	60.27 (171)	-153.7	0.6532	1.3716	(170)	74.3	66	[64]
3-メチルペンタン	63.23 (171)	-118	0.6642	1.3765	(146)	69.3 (170)	75	[77]
2,2-ジメチルブタン (ネオヘキサン)	49.73	-98.2	0.6490	1.3689	(143)	81.0 (170)	94.6 (137)	[105]
2,3-ジメチルブタン (ディイソプロピール)	58.00	-129.0	0.6616	1.3750	(143, 170)	72.0	95	[96]
正 ヘ プ タ ン	98.424	-90.60	0.68368	1.38764	(143)	70.0 (170)	0	[0]
2-メチルヘキサン	90.10	-118.2	0.6787	1.3850	(170)	73.8	45 (137)	[39]
3-メチルヘキサン	91.9	ガラス状	0.6865	1.3882	(150)	70.6	65	[50]
3-エチルペンタン	93.47	-118.65	0.6982	1.3934	(143)	66.3	68	[73]
2,2-ジメチルペンタン	79.21 (171)	-124.0	0.6739	1.3824	(170)	78.0	80	[83]
2,3-ジメチルペンタン	89.8	ガラス状	0.6950	1.3920	(170)	68.1	82 (148)	[82]

2,4-ジメチルペンタン	80.70 (148)	-119.1	0.6730	1.3820	(170)	78.8	80	[73]
3,3-ジメチルペンタン	86.0	-135.0	0.6930	1.3910		69.7(170)	98	[97]
2,2,3-トリメチル ブタン(トリブタン)	80.88	-25.06	0.6900	1.3895	(143)	72.3(170)	116	[112]
正 オ ク タ ン	125.63 (171)	-56.84(137)	0.7028	1.3976	(146)	72.0(170)	-19	[-19]
2-メチルヘプタン	117.65	-109.50(137)	0.6976	1.3954	(140, 155)	74	23.8(137)	[14]
3-メチルヘプタン	119.05	-120.80(137)	0.7057	1.3986	(140, 170)	72.2	35 (137)	[32]
4-メチルヘプタン	117.5	-121.08(137)	0.7042	1.3980	(140)	71.6(74)	39 (137)	[36]
3-エチルヘキサ	118.7	ガラス状(137)	0.7128	1.4021	(140)	68.7(71)	52.4(137)	[54]
2,2-ジメチルヘキサ	106.2	ガラス状	0.6947	1.3930	(158)	[78]	—	[73]
2,3-ジメチルヘキサ	115.7	ガラス状	0.7125	1.4017	(140, 170)	70.6	78.9(137)	[70]
2,4-ジメチルヘキサ	109.8	ガラス状(137)	0.7002	1.3958	(140)	76.0(148)	69.9(137)	[71]
2,5-ジメチルヘキサ	109.25	-90.1	0.6940	1.3929	(140, 170)	78.0	55.7(137)	[55]
3,3-ジメチルヘキサ	112.0	—	0.7107	1.4008	(158)	[72]	—	[84]
3,4-ジメチルヘキサ	117.85	ガラス状	0.7194	1.4044	(170)	68.0	81.7(137)	[77]
2-メチル-3- エチルペンタン	115.7	-114.5 (137)	0.7191	1.4046	(140)	67.2	88.1(137)	[87]
3-メチル-3- エチルペンタン	118.4	-90.9	0.7274	1.4079	(170)	65.8	90.5	[93]
2,2,3-トリメチル ペンタン	109.84	-112.32	0.7162	1.4029	(142)	70.8(170)	105	[107]
2,2,4-トリメチルペン タン(イソオクタン)	99.23	-107.37	0.6919	1.3916	(143)	80.1(170)	100	[100]
2,3,3-トリメチル ペンタン	115.1	-119.1	0.7253	1.4072	(170)	67.0	99.1(141)	[103]
2,3,4-トリメチル ペンタン	113.5	-109.19(137)	0.7188	1.4044	(140, 143)	68.3	97(137, 141)	[97]
2,2,3,3-テトラ メチルブタン(ヘキ サメチルエタン)	106.5	104(145)	0.7219	—	(146)	—	130	[133]
正 ナ ン	150.74 (171)	-53.69	0.7178	1.4056	(172)	74.6	-34	[-36]
2-メチルオクタン	143.2 (171)	-80.3	0.7134	1.4030	(164)	77.5	—	[-4]
3-メチルオクタン	144.18	-108.0	0.7210	1.4065	(164)	75.0	—	[12]
4-メチルオクタン	142.46	-113.3	0.7199	1.4061	(164)	74.5	—	[20]
3-エチルヘプタン	143.1	ガラス状	0.7266	1.4090	(167, 169)	[73]	—	[37]
4-エチルヘプタン	138.5	—	0.7407	1.4156	(146)	[68]	—	[98 ?]
	[140]	—	[0.726]	[1.409]	(146)	[73]	—	[53]
2,2-ジメチルヘプタン	130.4	—	0.7105	1.4035	(158)	[79]	—	[64]
	[131]	—	—	[1.4011]	—	—	—	[61]
2,3-ジメチルヘプタン	140.65	ガラス状	0.7270	1.4095	(165)	73.2	—	[52]
2,4-ジメチルヘプタン	133	—	0.7140 (163)	1.4023	(146)	[78]	—	[60]
2,5-ジメチルヘプタン	135.21 (171)	—	0.7147	1.4033	(146)	[78]	—	[48]
2,6-ジメチルヘプタン	135.21	-102.95	0.7089	1.4008	(166)	80.0	36	[31]
3,3-ジメチルヘプタン	137.2	—	0.7254	1.4087	(158)	[74]	—	[68]
3,4-ジメチルヘプタン	[143]	—	[0.733]	[1.412]	(148)	[70]	—	[56]
2,2,3-トリメチル ヘキサ	[135]	—	[0.730]	[1.410]	(148)	[72]	—	[90]
2,2,4-トリメチル ヘキサ?	126.5	-129.5	0.7048	1.4031	(141)	—	92.1	[70 ?]
		—	[0.714]	—	(146)	[78]	—	[92]
2,2,5-トリメチル ヘキサ	124.1	-108.35	0.7076	1.3996	(141, 148)	82.7	91.2	[89]
2,3,5-トリメチル ヘキサ	130	—	0.7159	1.4051		[76]	—	—
		—	[0.719]	—	(146)	—	—	[88]

3,3-ジエチルペンタン	139.2	-41.0	0.7522	1.4197	(173)	[65]	—	[120?]
[144]	—	—	[0.748]	—	(146)	—	—	[90]
2,3-ジメチル-3- エチルペンタン	141.6	—	0.7294	1.4175	(145)	[66]	—	[54?]
—	—	—	[0.744]	—	(146)	—	—	[92]
2,2,3,3-テトラ メチルペンタン	133	—	0.742	[1.417]	(148)	[68]	—	[125]
2,2,4,4-テトラ メチルペンタン	122.28	-66.6	0.7196	1.4068	(152)	[75]	—	[123]
正デカン	174.04	-29.72	0.7299	1.4120	(146)	77.5	-53	[-52]
2-メチルノナン	166.8	-74.69	0.7280	1.4099	(146)	80.3	—	[-16]
—	—	—	[0.7260]	—	—	—	—	[-22]
3-メチルノナン	167.8	-84.83	0.7334	1.4125	(146)	78.2	—	[-5]
4-メチルノナン	165.7	-101.62	0.7323	1.4123	(146)	78.3	—	[4]
[166]	—	—	—	—	—	—	—	—
5-メチルノナン	165.1	-86.80	0.7325	1.4117	(146)	77.9	—	[8]
3-エチルオクタン	[166.3]	—	[0.7380]	[1.4154]	(148)	[75]	—	[17]
2,2-ジメチルオクタン	[152.7]	—	0.7245	1.4082	(144)	[81]	—	[59]
2,3-ジメチルオクタン	[163.8]	—	[0.7384]	[1.4157]	(148)	[75]	—	[35]
2,4-ジメチルオクタン	153.2	—	0.7246	1.4090	(146)	[80]	—	—
[156]	—	—	—	—	—	—	—	[41]
2,5-ジメチルオクタン	159.0	—	0.7349	1.4128	(145)	—	—	—
—	—	—	[0.7320]	—	(146)	[77]	—	[44]
2,6-ジメチルオクタン	158.54 (154)	—	0.7291	1.4107	(146)	[78]	—	[39]
2,7-ジメチルオクタン	160	-49.2	0.7226	1.4082	(162)	79 (149)	25	—
[159]	—	—	—	—	(146)	[80]	—	[15]
3,3-ジメチルオクタン	161.2	—	[0.7390]	1.4165	(158)	[75]	52	—
—	—	—	[0.7376]	[1.4151]	—	—	—	[47]
3,4-ジメチルオクタン	[166]	—	[0.744]	[1.417]	—	[73]	—	[39]
3,6-ジメチルオクタン	160	—	0.7365	1.4145	(146)	[76]	—	[52]
4,5-ジメチルオクタン	161	—	[0.744]	[1.418]	(147)	[74]	—	[68]
4-プロピルヘプタン	161.7	—	0.736	1.414	(146)	[76]	—	[40]
3-メチル-3- エチルヘプタン	156.3	—	0.7460	1.4179	(144)	[73]	—	[70]
[162]	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,3-トリメチル ヘプタン	[159]	—	0.741	[1.416]	(148)	[74]	—	[70]
2,2,6-トリメチル ヘプタン?	148.93	-105.0	0.7229	1.4077	(141)	[81]	78.7	[75]
—	—	—	[0.7204]	[1.4064]	—	—	—	—
2,4,6-トリメチル ヘプタン	143.7	—	0.7198	1.4057	(146)	[82]	—	[93]
3,3,5-トリメチル ヘプタン	159.1	—	0.7553	1.4230	(146)	[70]	—	[104]
3,3-ジエチルヘキサン	[168]	—	[0.757]	[1.425]	(148)	[69]	—	[65]
3,4-ジエチルヘキサン	157.5	—	0.744	1.4184	(146)	[73]	62	[85?]
[162]	—	—	—	—	—	—	—	[62]
2,2,3,4-テトラ メチルヘキサン	156.5	—	0.7548	1.4224	(146)	[70]	102	[114]
2,2,5,5-テトラ メチルヘキサン	136.2	—	[0.718]	1.4049	(168)	[83]	—	[122]
3,3,4,4-テトラ メチルヘキサン	162	—	0.770	[1.431]	(148)	[64]	124	[123]

** [] の中の数値は推定値を示し () の中は文献番號を示す。

* Ind. Eng. Chem., 33, 559 (1941) の Fig. 3 より求めたもの。

最後に第三十一表に液体燃料として重要な意義を持つパラフィン系炭化水素の性質に關して、最近の最も正確な數値を列挙して此の稿を終り度いと思ふ。

(昭和十六年十月三十日物理化学研究室にて)

本文中の引用文献

- 59) W. F. GIAUQUE, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4808 (1930).
- 60) J. O. CLAYTON 及 W. F. GIAUQUE, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2610 (1932).
- 61) W. F. GIAUQUE 及 H. L. JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3221 (1928).
- 62) L. S. KASSEL, *J. Chem. Phys.*, **4**, 277 (1936).
- 63) A. R. UBBELOHDE, *An Introduction to Modern Thermodynamical Principles*, Oxford Univ. Press., New York (1937), J. E. MAYER 及 M. G. MAYER, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1940), S. GLASSTONE, *Recent Advances in General Chemistry*, J. & A. Churchill Ltd., London (1936), 及文献 66 等参照。
- 64) 水島編: 分子構造論の諸問題(岩波)参照; 水島, 科学 11, 148 (昭和16年); 藤岡, ラマン効果(科学文献抄 17) 等参照。
- 65) 仁田: X線(共立社)参照。
- 66) R. H. FOWLER 及 E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press., London (1939). 参照
- 67) F. HENNING, *Thermische Eigenschaften der Stoffe*, Handbuch der Physik **10**, 364, Julius Springer, Berlin (1926).
- 68) M. L. EIDINOFF 及 J. G. ASTON, *J. Chem. Phys.*, **7**, 437 (1939).
- 69) L. S. KASSEL, *J. Chem. Phys.*, **4**, 276 (1936). (其一出)
- 70) K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.*, **5**, 469, 473, 752 (1937). (其一出)
- 71) K. S. PITZER, *Chem. Rev.*, **27**, 39 (1940). (其一出)
- 72) H. A. SMITH 及 W. E. VAUGHAN, *J. Chem. Phys.*, **3**, 341 (1935).
- 73) E. TELLER 及 B. TOPLEY, *J. Chem. Soc.*, 876, (1936).
- 74) J. D. KEIMP 及 K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.*, **4**, 749 (1936); *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 276 (1937).
- 75) L. PAULING 及 L. O. BROCKWAY, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1223 (1937).
- 76) H. SPONER, *Molekülspektren*, Julius Springer, Berlin (1935).
- 77) J. KARWEIL 及 K. SCHÄFER, *Z. physik. Chem.*, **B 40**, 382 (1938).
- 78) B. L. CRAWFORD, W. H. AVERY 及 J. W. LINNETT, *J. Chem. Phys.*, **6**, 682 (1938).
- 79) C. CORIN 及 G. B. B. M. SUTHERLAND, *Proc. Roy. Soc.*, **A 165**, 43 (1938).
- 80) K. W. F. KOHLRAUSCH 及 F. KÖPPL, *Z. physik. Chem.*, **B 26**, 209 (1934).
- 81) K. S. PITZER, *Chem. Rev.*, **27**, 42 (1940). (其一出)
- 82) K. S. PITZER, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1224 (1940).
- 83) 分子の對稱性に關しては、例へば 犬井, 小谷, 山内著, 群論の應用, 岩波講座物理學(昭15), 或は文献 90, 92 を参照。
- 84) J. G. ASTON, *Chem. Rev.*, **27**, 59 (1940).
- 85) G. H. MESSERLY: J. G. ASTON より Pitzer への寄書, 文献 71 参照。
- 86) G. S. PARKS 及 H. M. HUFFMANN, *Free Energies of Some Organic Compounds*, Chemical Catalog Company, Inc., New York (1932). (其一出)
- 87) D. R. STULL, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2726 (1937).
- 88) 水島, 森野, 中村, *Sci. Pap. I.P.C.R.* **37**, 205 (1940), 尙水島編, 分子構造論の諸問題; 水島, 物理學講演集 (1) 249 (昭16) 参照。
- 89) K. W. F. KOHLRAUSCH, G. P. YPSILANTI, *Z. phys. Chem.*, **B 29**, 274 (1935).
- 90) J. B. CONN, G. B. KISTIAKOWSKY 及 E. A. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1868 (1939). (其一出)

- 91) E. Gorin, J. Walter 及 H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1876 (1939).
- 92) E. Bartholomé 及 J. Karweil, *Z. physik. Chem.*, **B 39**, 1 (1938).
- 93) H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3191 (1932).
- 94) A. Eucken 及 F. Weigert, *Z. physik. Chem.*, **B 23**, 265 (1933).
- 95) F. D. Rossini, *Nat. Bur. Standards*, **17**, 629 (1936).
- 96) W. Hunsmann, *Z. physik. Chem.*, **B 39**, 23 (1938).
- 97) G. B. Kistiakowsky, 及共同研究者, *J. Chem. Phys.*, **7**, 281 (1939); **7**, 289 (1939).
- 98) E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **6**, 408, 740 (1938).
- 99) C. M. Thacker, H. O. Folkins, 及 F. L. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 584 (1941).
- 100) K. K. Kelley, *U. S. Bur. Mines, Bull.*, **407** (1937).
- 101) Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 1st supplement, pp. 702, 817~23, Berlin, Julius Springer, (1927).
- 102) O. Beeck, *J. Chem. Phys.*, **4**, 680 (1936).
- 103) A. Eucken 及 A. Parts, *Z. physik. Chem.*, **B 20**, 184 (1933).
- 104) C. L. Thomas, G. Egloff, 及 J. C. Morrell, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1260 (1937). (其一出)
- 105) K. K. Kelley, *U. S. Bur. Mines, Bull.*, **371** (1934).
- 106) W. F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4816 (1930).
- 107) H. L. Johnston 及 M. K. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 172 (1933).
- 108) A. R. Gordon 及 C. Barnes, *J. Phys. Chem.*, **36**, 1143 (1932).
- 109) A. Eucken, *Z. Physik*, **37**, 714 (1926).
- 110) H. M. Spencer 及 J. L. Justice, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2311 (1934).
- 111) L. S. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1351 (1933).
- 112) J. O. Clayton 及 W. F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2610 (1932).
- 113) W. F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4816 (1930).
- 114) C. O. Davis 及 H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1045 (1934).
- 115) A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **2**, 65 (1934).
- 116) E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **4**, 526 (1936).
- 117) H. L. Johnston 及 C. O. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 271 (1934).
- 118) L. S. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1838 (1934).
- 119) F. E. Frey 及 W. F. Huppke, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 54 (1933).
- 120) C. W. Montgomery, J. H. McAteer, 及 N. W. Franke, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1768 (1937).
- 121) J. G. Aston, *Chem. Rev.*, **27**, 67, 69 (1940).
- 122) J. G. Aston 及 G. H. Messerly, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2354 (1936).
- 123) J. G. Aston, C. W. Siller, 及 G. H. Messerly, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1743 (1937).
- 124) J. D. Kemp 及 C. J. Egan, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1521 (1938).
- 125) S. C. Schumann 及 J. G. Aston, *J. Chem. Phys.*, **6**, 480 (1938).
- 126) S. C. Schumann 及 J. G. Aston, *J. Chem. Phys.*, **6**, 485 (1938).
- 127) J. G. Aston, M. L. Eidinoff, 及 W. S. Forster, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1539 (1939).
- 128) D. W. Osborne, C. S. Garner, 及 D. M. Yost, *J. Chem. Phys.*, **8**, 131 (1940).
- 129) R. N. Pease 及 A. M. Byers, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2489 (1938).
- 130) L. S. Kassel, *J. Chem. Phys.*, **4**, 493 (1936). (其一出)
- 131) G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, 及 F. Stitt, *J. Chem. Phys.*, **7**, 289 (1939).
- 132) J. W. Knowlton 及 F. D. Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **22**, 415 (1939).
- 133) B. L. Crawford, G. B. Kistiakowsky, W. W. Rice, A. J. Wells, 及 E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2980 (1939).
- 134) B. L. Crawford 及 W. W. Rice, *J. Chem. Phys.*, **7**, 437 (1939).
- 135) G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, 及 W. W. Ransom, *J. Chem. Phys.*, **6**, 900 (1938).
- 136) G. Glockler 及 W. F. Edgell, *J. Chem. Phys.*, **9**, 527 (1941). 石川, 本誌 **15**, 抄録 68 號 (昭和16年).

- 137) *Am. Petroleum Inst., Hydrocarbon Project*, 2nd Ann. Rept., 1940.
- 138) J. G. Aston, R. M. Kennedy, 及 S. C. Schumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2061 (1940).
- 139) J. G. Aston, 及 G. H. Messerly, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1919 (1940).
- 140) C. E. Boord, 及 A. L. Henne, *Div. of Petroleum Chem., A. C. S.*, Detroit, Sept., 1940.
- 141) D. B. Brooks, R. B. Cleaton, 及 F. R. Carter, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **19**, 331, 333 (1937).
- 142) D. B. Brooks, F. L. Howard, 及 H. C. Crafton, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **23**, 641 (1939).
- 143) *J. Research Natl. Bur. Standards*, **24**, 44 (1940).
- 144) K. N. Campbell, 及 L. T. Eby, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1800 (1940).
- 145) M. P. Doss, "Physical Constants of the Principal Hydrocarbons", Texas Co., 1939.
- 146) G. Egloff, *Physical Constants of Hydrocarbons*, Vol. I, New York, Reinhold Pub. Co., 1939.
- 147) G. Festraete, *Chem. Zentr.*, **104**, I, 45 (1933).
- 148) A. W. Francis, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 554 (1941).
- 149) F. H. Garner, *J. Inst. Petroleum. Tech.*, **14**, 713 (1928).
- 150) A. R. Glasgow, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **24**, 528 (1940).
- 151) M. M. Hicks-Bruun, 及 J. H. Bruun, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 810 (1936).
- 152) F. L. Howard, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **24**, 683 (1940).
- 153) E. A. Kelso, 及 W. A. Felsing, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3133 (1940).
- 154) A. B. Lamb, 及 E. E. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 813 (1940).
- 155) R. T. Leslie, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **10**, 617 (1933).
- 156) A. G. Loomis, 及 J. E. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2051 (1926).
- 157) C. G. Ludeman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 446 (1940).
- 158) R. E. Marker, 及 T. S. Oakwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2598 (1938).
- 159) F. D. Rossini, *Ind. Eng. Chem., News Ed.*, **17**, 389 (1939).
- 160) B. H. Sage, J. G. Schaafsma, 及 W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1220 (1934).
- 161) B. H. Sage, D. C. Webster, 及 W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 662 (1937).
- 162) Timmermans 及 Hennaut-Roland, *Annales soc. espan fis. quim.*, **27**, 460 (1929).
- 163) M. Tuot, *Compt. rend.*, **197**, 1436 (1923).
- 164) J. D. White, 及 A. R. Glasgow, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **19**, 423 (1937).
- 165) *J. Research Natl. Bur. Standards*, **22**, 152 (1939).
- 166) J. D. White, F. W. Rose, G. Calingaert, 及 H. Soroos, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **22**, 317-19 (1939).
- 167) F. C. Whitmore, 及 H. P. Orem, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2574 (1938).
- 168) F. C. Whitmore, A. H. Popkin, 及 J. R. Pfister, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1616 (1939).
- 169) F. C. Whitmore, 及 H. A. Southgate, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2573 (1938).
- 170) J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, J. Oberhoff, 及 J. Smittenberg, *Rec. trav. chim.*, **58**, 358, 373-4 (1939).
- 171) M. Wojciechowski, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **73**, 363, 8 (1940).
- 172) A. F. Shepard, A. L. Henne, 及 T. Midgley, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1948 (1931).
- 173) G. T. Morgan, S. R. Carter, 及 A. F. Duck, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1254, 1258 (1925).
- 174) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2413 (1941).