

炭化水素の熱力学 (其三)

川 北 公 夫*

〔Ⅶ〕 高級炭化水素(炭素数 6 或は其以上)の
自由エネルギー, エントロピー

- (1) 正パラフィン炭化水素の自由エネルギー数値
- (2) パラフィンの分枝鎖異性体
- (3) オレフィンとパラフィンの差異

(4) シクロパラフィンの自由エネルギー

(5) 芳香族炭化水素の自由エネルギー

(6) 總 括

〔Ⅷ〕 自由エネルギーの簡易計算法

(1) ボンド式

(2) ボンド式の数値計算

其一に於ては熱力學的函數の一般的關係と從來の熱力學的數値に就て述べた。尙其二に於ては統計力學よりの熱力學的函數に就て述べ其の數値を實測値と比較した。其一及び其二を通じて炭化水素の中比較的low級なもののみが主として理論的に取扱はれた事は云ふ迄も無い。炭化水素の分子中の炭素原子數が多くなると統計力學的に熱力學的函數を求める事は甚だ困難となる。今回は炭素數の多い炭化水素に就て從來の經驗的な數値を基礎にして之によつて自由エネルギーを簡易に求める方法に就て論述し度いと思ふ。

〔Ⅶ〕 高級炭化水素の自由エネルギー¹⁷⁵⁾

正パラフィンの 25°C に於ける生成自由エネルギー ($\Delta F_{298.16}$) は事實上炭素數と直線的關係にある。

即ち一般に近似的な

$$\Delta F_{298.16} = -8912 + 1243 n \quad (70)$$

を以て表はされる。茲に n は正パラフィンの分子の炭素原子數である。イソパラフィンの生成自由エネルギーは正パラフィンに比較して稍々少である。二重結合が入つたオレフィンになると同じ炭素數のパラフィンより約 20 Kcal 増加する。シクロパラフィンは之に相當するパラフィンとオレフィンの中間の値である。芳香族炭化水素は之に相當するオレフィンより高い値である。

(1) 正パラフィン炭化水素の自由エネルギー數値

正パラフィンの熱力學的函數は炭素數 32 のドトリアコンタン ($C_{32}H_{66}$) 位迄可なり正確な數値が發表されてゐる。

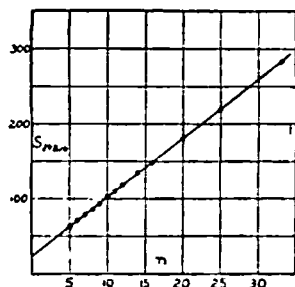
25°C に於ける液狀正パラフィンの 1 モルのエントロピーは分子中の炭素原子數 n の増加と共に直線的に増加する。實例に就て示すと第八圖の如くである。

第八圖に於て點は實驗値で實線は次式

$$S_{298.16} = 24.0 + 7.8 n \quad (71)$$

に相當する線である。

* 京都帝國大學理學部化學教室。



第8圖 液状正-パラフィンのエン
トロピーと分子内炭素数
 n との關係

液状正パラフィンの燃焼熱に就て一言すれば、正ヘキサンから正ドデカン迄に就ては Jessup¹⁷⁶⁾ の精密なる數値が報告され、正ヘキサデカンに對しては Richardson 及び Parks¹⁷⁷⁾ によつて與へられてゐる。Beckers¹⁷⁸⁾ は結晶ドトリアコンタンに就て信用し得る數値を與へてゐる。又 Washburn¹⁷⁹⁾ の補正によつてドトリアコンタンの結晶の 25°C に於ける燃焼熱は 5,029,400 cal. と報告されてゐる。

第三十二表に於けるドトリアコンタンは液状であると考へて 25°C に於ける 1 モルの融解熱を 26,400 cal. と見做して上記の 5,029,400 cal. に加へた値が示してある。

第 32 表

物 質		ΔH_f^0	S^0	ΔS_f^0	ΔF_f^0	$\Delta F_f^0/n$
	cal.	cal.	E.U.	E.U.	cal.	cal.
ヘ キ サ ン (1)	994,850	-47,560	70.9	-155.9	-1,080 (a)	-180
ヘ プ タ ン (1)	1,150,840	-53,910	78.6	-180.8	000 (a)	000
オ ク タ ン (1)	1,306,850	-60,250	86.2	-205.8	+1,110 (a)	+139
ノ ナ ン (1)	1,463,000	-66,450	94.0	-230.5	+2,280 (b)	+253
デ カ ン (1)	1,619,440	-72,360	102.7	-254.4	+3,490 (b)	+349
ア ン デ カ ン (1)	1,775,360	-78,790	111.0	-278.7	+4,310 (b)	+392
ド デ カ ン (1)	1,932,380	-84,110	118.3	-304.0	+6,530 (c)	+544
ヘ キ サ デ カ ン (1)	2,556,110	-109,780	148.6	-404.1	+10,710 (d)	+668
ド ト リ ア コ ン タ ン (1)	5,055,800	-207,650	272.7	-801.4	+31,300	+978

液状正パラフィン炭化水素の 1 モルの燃焼熱 (ΔH_R) を炭素原子数 6~32 迄に就て求めると經驗的に次式

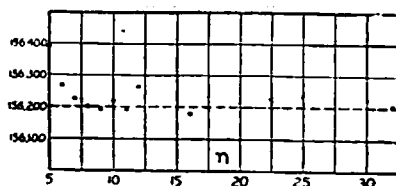
$$-\Delta H_R = 57,250 + 156,200 n \quad (72)$$

にて表はされる。此の關係は第九圖に示されてゐる。

第三十二表は代表的な正パラフィンに就て熱力學的數値を示したものである。表の第二列目は 1 モルの燃焼熱、第三列目は其から計算した ΔH である。1 モルのエントロピー (S^0) はドトリアコンタン以外は實驗値である。 ΔF_f^0 は實驗値で此の列で a, b, c, d の符號を附けた所は夫々最大の不正確度が 500 cal., 750 cal., 1000 cal., 1500 cal. 以下

である事を意味する。之は他の表に於ても同様である。又後の表で e を附けた所は最大の不正確度が 2000 cal. 以下である事を示したものである。第三十二表に於て $\Delta F_f^0/n$ は熱力學的安定度を比較する爲に附け加へたものである。

燃焼熱及び 1 モルのエントロピーが、炭素原子数と直線的關係にあるから、 ΔF_f^0 は $\Delta F =$

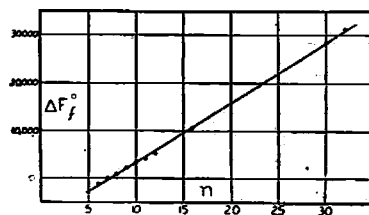


第9圖 液状正-パラフィンの燃焼函数
($\Delta H_R - 57,250$)/ n と分子内炭素
数との關係

$\Delta H - T\Delta S$ に示される如く同じく炭素原子数と直線的関係になり

$$\Delta F_f^\circ = -8912 + 1243 n \quad (73)$$

に示される。此の関係は第十圖に示され、圖に於て實線は (73) 式を示し點は實驗値を示したものである。實驗値と理論値は良く一致してゐる。



第10圖 液状正-パラフィンの自由エネルギーと分子内炭素数 n との関係

(2) パラフィンの分枝鎖異性體

分枝鎖パラフィンの自由エネルギーは今後の研究にまつ所が多いが、現在迄の所1モルのエントロピーは正パラフィンに比較して減少してゐる。

ヘプタン及びオクタンに就ては古い燃焼熱の数値を用ひると、自由エネルギーは異性體の方が高い値であると云ふ事が出来る。^{189a)} 然しながら Knowlton 及び Rossini^{181, 182)} の最近の燃焼熱の測定からブタン及びペンタンの異性體に就ては之と反對で自由エネルギーの準位は低い事が證明された。茲に於て Montgomery, McAteer 及び Franke¹⁸³⁾ は直接ブタンの異性化反應の平衡を測定し、又 Moore¹⁷⁵⁾ は2-メチルノナンの燃焼熱及びエントロピーを決定した結果室温に於ては2-メチルイソパラフィンの方が共に相當する直鎖の正パラフィンよりも安定であつて、自由エネルギーの準位は異性體の方が低い事が判明した。第三十三表は之を示したものである。

第 33 表

反 應	$\Delta F_{298,16}^\circ$
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \text{ (l)} \rightarrow \text{iso-C}_4\text{H}_{10} \text{ (l)}$	-820 (± 100)
$n\text{-C}_5\text{H}_{12} \text{ (l)} \rightarrow \text{iso-C}_5\text{H}_{12} \text{ (l)}$	-1020 (± 400)
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \text{ (l)} \rightarrow \text{iso-C}_{10}\text{H}_{22} \text{ (l)}$	-1490 (± 670)

一般に分枝鎖パラフィンのエントロピーは統計力學的に考へると分子の夫自體の廻轉に於ける對稱數と内部廻轉に於ける對稱數が直鎖狀のパラフィンと異なる可きである。従つて絶対エントロピーは分子の構造の異なる事によつて相違する事は明かである。此の關係を示す式は

$$S = S_n + R \ln 2 + R \ln (I/\sigma_c \sigma_i) - 3.5 B \quad (74)$$

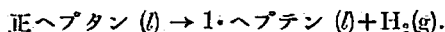
である。¹⁸⁴⁾ 茲に S は分枝鎖パラフィンのエントロピーで S_n は正-パラフィン (同分子量) のエントロピーである。 I , σ_c , σ_i は夫々分子の異性體の数 (ラセミ化合物をも含む)、分子の外部廻轉の對稱數、分子の炭素スケレトンに於ける内部廻轉の對稱數である。 B は結鎖分枝の数である。上式に於て $R \ln 2$ の項に就ては正-パラフィンのみにて外部對稱數が2であるから此の因子を加へたのである。上式には凡てのパラフィン異性體は同一の瓦斯比熱を有してゐると云ふ假定が入つてゐる。實際炭素數5或は6以上のものに於ては上式は極めて實驗値と良く一致するのである。第三十四表はオクタンに就て上の簡單な式によつて計算されたエントロピーと、純統計力學的に求められた値と、實驗によつて求められた値との比較を行つたものである。¹⁸⁴⁾

第 34 表

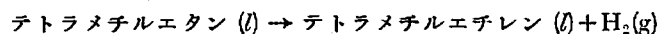
物 質	B	σ_e	σ_i	I	$-3.5 B$	$R \ln (I/\sigma_i \sigma_e)$	S_{298}^{298} (74)式 を使用	S_{298}^{298} 統計力学	S_{298}^{298} 実験値
2-メチルプロパン	1	3	1	1	-3.5	-2.2	69.9	70.5	70.4±0.2
2-メチルブタン	1	1	1	1	-3.5	0.0	81.2	82.0	
2,2-ジメチルプロパン	2	12	1	1	-7.0	-4.9	71.8	73.2	73.2±0.3
2-メチルペンタン	1	1	1	1	-3.5	0.0	90.3	90.1	
3-メチルペンタン	1	1	1	1	-3.5	0.0	90.3	90.0	
2,2-ジメチルブタン	2	1	3	1	-7.0	-2.2	84.6	85.7	
2,3-ジメチルブタン	2	2	1	1	-7.0	-1.4	85.4	86.5	
2-メチルヘキサン	1	1	1	1	-3.5	0.0	99.4	99.5	98.1±1
3-メチルヘキサン	1	1	1	2	-3.5	+1.4	100.8	101.3	
3-エチルペンタン	1	3	1	1	-3.5	-2.2	97.2	98.3	97.3±1
2,2-ジメチルペンタン	2	1	3	1	-7.0	-2.2	93.7	93.4	92.3±1
2,3-ジメチルペンタン	2	1	1	2	-7.0	+1.4	97.3	98.8	
2,4-ジメチルペンタン	2	2	1	1	-7.0	-1.4	94.5	94.7	94.2±1
3,3-ジメチルペンタン	2	2	1	1	-7.0	-1.4	94.5	95.4	94.5±1
2,2,3-トリメチルブタン	3	1	3	1	-10.5	-2.2	90.2	92.3	90.4±1
2-メチルヘプタン	1	1	1	1	-3.5	0.0	108.5	108.6	
3-メチルヘプタン	1	1	1	2	-3.5	+1.4	109.9	110.1	
4-メチルヘプタン	1	1	1	1	-3.5	0.0	108.5	108.1	
3-エチルヘキサン	1	1	1	1	-3.5	0.0	108.5	109.3	
2,2-ジメチルヘキサン	2	1	3	1	-7.0	-2.2	102.8	102.9	
2,3-ジメチルヘキサン	2	1	1	2	-7.0	+1.4	106.4	105.9	
2,4-ジメチルヘキサン	2	1	1	2	-7.0	+1.4	106.4	106.3	
2,5-ジメチルヘキサン	2	2	1	1	-7.0	-1.4	103.6	104.7	
3,3-ジメチルヘキサン	2	1	1	1	-7.0	0.0	105.0	104.5	
3,4-ジメチルヘキサン (meso)	2	1	1	1	-7.0	0.0	105.0	105.5	
3,4-ジメチルヘキサン (racemic)	2	2	1	2	-7.0	0.0	105.0	104.2	
2-メチル-3-エチルペンタン	2	1	1	1	-7.0	0.0	105.0	105.2	
3-メチル-3-エチルペンタン	2	3	1	1	-7.0	-2.2	102.8	103.3	
2,3,3-トリメチルペンタン	3	1	3	2	-10.5	-0.8	100.7	101.4	
2,2,4-トリメチルペンタン	3	1	3	1	-10.5	-2.2	99.3	101.4	100.9±0.3
2,3,4-トリメチルペンタン	3	1	1	1	-10.5	0.0	101.5	102.8	102.1±0.3
2,3,3-トリメチルペンタン	3	1	1	1	-10.5	0.0	101.5	102.9	
2,2,3,3-トリメチルブタン	4	6	3	1	-14.0	-5.7	92.3	94.1	

(3) オレフィンとパラフィンの差異

パラフィンから1モルの水素をとつたオレフィンになると自由エネルギーは一般に可なり高い値を示す様になる。



なる反應に於て、 $\Delta F_{298,16}^0 = 20,620 (\pm 300)$ cal. である事が Kistiakowsky 一派の人々¹⁸⁵⁾のエントロピー測定或は Parks, Todd, Shomate¹⁸⁶⁾の研究からも明らかにされてゐる。同様な研究が



の反應に於て、 $\Delta F_{298,16}^0 = 17,100 (\pm 700)$ cal. である事が明かにされてゐる。即ちオレフィンとはパラフィンに比較して不安定である事は明かである。

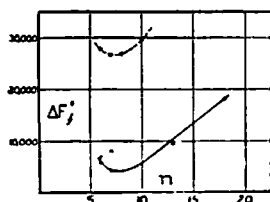
(4) シクロパラフィンの自由エネルギー

シクロパラフィンの自由エネルギーは之に相當する脂肪族パラフィン及びオレフィンの中に存在する。

第三十五表はシクロペンタン系の二種とシクロヘキサン系の四種に關する熱力學的數値である。之等は最近 Moore 及び Renquist によつて爲された正確な燃燒熱及びエントロピーの測定によるものである。

第 35 表

物 質		ΔH_f^0	S^0	ΔS_f^0	ΔF_f^0	$\Delta F_f^0/n$
	cals.	cals.	E.U.	E.U.	cals.	cals.
メチルシクロペンタン (1)	940,360	-33,730	59.3	-136.2	6,880 (b)	1,147
エチルシクロペンタン (1)	1,096,440	-40,000	67.1	-161.0	8,000 (c)	1,143
シクロヘキサン (1)	936,410	-37,680	49.3	-146.2	5,910 (b)	985
メチルシクロヘキサン (1)	1,090,420	-46,020	59.4	-168.7	4,280 (c)	611
n-ヘプタシクロヘキサン (1)	2,025,560	-84,960	106.8	-361.9	9,530 (d)	733
n-ドデシルシクロヘキサン (1)	2,809,630	-112,630	147.5	-439.1	18,290 (d)	1,016



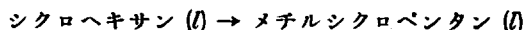
第 11 圖 環状炭化水素の自由エネルギー

(下方の曲線はシクロヘキサン系、丸點はシクロペンタン誘導體、上方の曲線及點はモノフェニールベンゾイド炭化水素)。

ΔF_f^0 と分子内炭素原子数との關係は第十一圖の如くである。

茲にシクロヘキサン系の熱力學的數値を觀ると次の二つの事實がある事が判る。即ちシクロヘキサン分子に於て環の對稱が破れる時メチル誘導體が生ずるが、之は著しく ΔF_f^0 の値が減少すると云ふ事である。次にシクロヘキサン分子に於て環に脂肪族の側鎖が増加するにつれて、正パラフィンに見られるが如く、 ΔF_f^0 が増加すると云ふ事である。メチルシクロヘキサンとドデシルシクロヘキサンとの間に於て一つの CH_2 基に就ての自由エネルギーの増加量は 1270 cal. であつて、正パラフィン系の 1240 cal. に比較すると稍々高い。

次に第三法則から



の異性化の反應に對して $\Delta F_{298,16}^0 = 970$ cal. なる値が與へられてゐるが、此の値は Glasebrook 及び Lovell⁽⁸⁷⁾ の平衡恒數の直接測定から求められた 1150 cal. と比較的良く一致してゐる。

(5) 芳香族炭化水素の自由エネルギー

芳香族炭化水素に關しては他の炭化水素に比較して比較的正確な熱力學的數値に乏しい。第三十六表は十一種の化合物に就て熱力學的數値を擧げたものである。^(180b, 177) モノフェニールよりポリフェニールに至る大體の傾向は之によつても知る事が出来る。

第 36 表

物 質	ΔH_f^0	S^0	ΔS_f^0	ΔF_f^0	$\Delta F_f^0/n$
	cals.	E.U.	E.U.	cals.	cals.
ベンゼン (1)	11,200	41.9	-59.9	29,060 (c)	4,843
トリウエン (1)	3,520	52.4	-82.0	27,970 (c)	3,996
エチルベンゼン (1)	-3,430	61.3	-105.7	28,090 (c)	3,511
n-ブチルベンゼン (1)	-16,630	76.9	-155.3	29,670 (d)	2,967
デカヘニル (5)	23,250	49.2	-123.3	60,010 (d)	5,001
1,3,5-トリフェニルベンゼン (5)	52,920	87.9	-225.8	120,240 (e)	5,010
ナフタレン (5)	18,030	39.9	-98.6	47,430 (b)	4,743
β -メチルナフタリン (5)	7,990	48.8	-122.3	44,450 (b)	4,041
アントラセン (5)	26,740	49.6	-125.6	64,190 (c)	4,584
フヘナントレン (5)	16,940	50.6	-124.6	54,090	3,864
ピレン (5)	26,900	51.4	-126.5	64,620 (c)	4,039

ベンゼン及びモノフェニール誘導体の自由エネルギー水準は 其に相當するシクロヘキサン化合物より約 23,000 cal. 高い。

(6) 總 括

炭素原子数 6 或は夫れ以上の炭化水素に關する 生成自由エネルギー 其他の熱力學的數値に就ての研究は今後の發展にまつ所多く、特に種々の溫度に於ける之等の數値は不充分なものと云はざるを得ない。炭素原子数 10 の炭化水素に就て其の代表的な化合物の生成自由エネルギーの數値を第三十七表に掲げて此の項を終り度いと思ふ。

第 37 表

物 質	分 子 式	ΔF_f^0
n-デカン (1)	$C_{10}H_{22}$	+3,490 (b)
2-メチルノナン (1)	$C_{10}H_{22}$	+2,000 (b)
1-デイセン (1)	$C_{10}H_{20}$	+24,100 (推定)
n-ブチルシクロヘキサン (1)	$C_{10}H_{20}$	+7,000 (推定)
n-ブチルベンゼン (1)	$C_{10}H_{14}$	+29,670 (d)
ナフタレン (5)	$C_{10}H_8$	+47,430 (b)

[VIII] 自由エネルギーの簡易計算法

燃料工業に炭化水素に關する 諸種の實驗値が必要である事は云ふ迄も無いが、工業的に觀て炭化水素の自由エネルギーの實驗式をつくる事が要望されてゐる。從來幾多の實驗式があり今迄に述べ來つた所を觀ても其の一端が窺はれるが、問題は其の適用範圍如何であつて實際は應用範圍の廣いものが要求されてゐる。

Egloff 及び Morrell⁽³⁸⁾ 等はパラフィン及びオレフィン系炭化水素の生成自由エネルギーとして次の二つの一般式を導き 之によつて種々の溫度に於ける 自由エネルギー變化を計算し得るとした。

即ち直鎖状パラフィンに就ては

$$\Delta F_T^0 = -10550 - 5890 n + 25.2 n T - 2.2 T' (n > 1) \quad (75)$$

二重結合を最後に有する直鎖状オレフィンに就ては

$$\Delta F_T^0 = 20321 - 5835 n - 33.26 T + 24.52 n T' (n > 2) \quad (76)$$

を呈出した。茲に n は分子中の炭素原子数、 T' は絶対温度である。併し上の兩式の精密度及び其數値は別としても、之等の適用が單一の炭化水素系に限られてゐるのは一つの缺點である。

(1) ボンド式(の誘導)

ある順序で、ある数の原子が分子を生成する時には一定の自由エネルギーの變化が起る。原子自身はエネルギー變化に關係はないが、一つの分子を構成する時のボンドエネルギーによる原子引力が之に關係する。

Bruins 及び Czarnecki⁽¹⁸⁹⁾ は此點に着目して種々の型の原子結合の生成自由エネルギーを表す一般式を誘導した。此のボンド式を誘導するには、現在知られてゐる分子生成自由エネルギーの式を用ひ、且つ各分子の生成自由エネルギー式が、個々のボンドの生成自由エネルギーの總和であると假定して行ふのである。例へばプロパン ($\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$) の生成自由エネルギー式は2個の C-C、8個の C-H の生成自由エネルギーの和であると考へるのである。此の考へによつて任意のボンド式を導く事が出来る。その實例を C-C 基に就て示すと

i) メタンの生成自由エネルギー式を4等分すればその商は1個の C-H 基の生成自由エネルギー式となる。

$$\Delta F_{(\text{CH}_4)}^0 \div 4 = \Delta F_{(\text{CH})}^0 \quad (77)$$

ii) i) で得た値を18倍して、正オクタンの生成自由エネルギー式から減ずる。その残りを7で割れば、その値は1個の C-C 基の生成自由エネルギー式を表す。

$$\Delta F_{(\text{C}_8\text{H}_{18})}^0 \div 18 - \Delta F_{(\text{CH})}^0 = \Delta F_{(\text{C-C})}^0 \quad (78)$$

$$\Delta F_{(\text{C-C})}^0 \div 7 = \Delta F_{(\text{C-C})}^0 \quad (79)$$

iii) 上記の方法を他に應用して多くの基の生成自由エネルギー式を求める事が出来る。

$$\Delta F_{(\text{C}_{11}\text{H}_{24})}^0 - 8 \Delta F_{(\text{CH})}^0 - 2 \Delta F_{(\text{C-C})}^0 = \Delta F_{(\text{C=C})}^0 \quad (80)$$

$$\Delta F_{(\text{C}(\text{CH}_3)_4)}^0 \div 4 = \Delta F_{(\text{C-CH}_3)}^0 \quad (81)$$

$$\Delta F_{(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O})}^0 - 5 \Delta F_{(\text{C-H})}^0 - \Delta F_{(\text{C-C})}^0 = \Delta F_{(\text{C-OH})}^0 \quad (82)$$

然しながら斯るボンドの生成自由エネルギー式が完全なる結果を示すと考へてはならない。即ち用ひ得る自由エネルギー式の數に制限がある。又原子内相互作用、立體障碍及び共鳴等による制限がある事は勿論である。

併し此の方法は、精密な數値が得られない場合に便宜的に用ひて、近似値を與へるには有力である。

(2) ボンド式の數値計算

C-H 基: メタンの生成自由エネルギー式を4等分すれば良い。

$$\text{CH}_4: \Delta F^0 = -15378 + 11.88 T' \ln T' - 0.0091 T'^2 + 0.075 T'^3 - 54.7 T' \quad (83)$$

$$\text{C-H: } \Delta F^0 = -3844.5 + 2.97 T \ln T - 0.00228 T^2 + 0.0_8 875 T^3 - 13.675 T \quad (84)$$

C-C 基: 正オクタンに對する生成自由エネルギー式を用ひて算出するのが經驗的に一番良い。

$$\text{正オクタン } C_8H_{18}: \Delta F^0 = -38140 + 56.41 T \ln T - 0.0293 T^2 - 0.0_8 9 T^3 - 179.5 T \quad (85)$$

$$\text{—) 18 (C-H): } \Delta F^0 = -69201 + 53.46 T \ln T - 0.0410 T^2 + 0.0_8 34 T^3 - 246.2 T \quad (86)$$

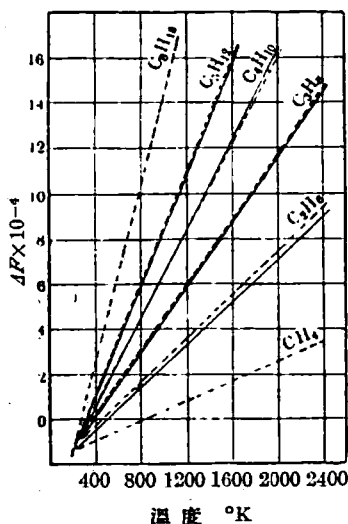
$$7 \text{ (C-C): } \Delta F^0 = 31061 + 2.95 T \ln T + 0.0117 T^2 - 0.0_8 43 T^3 + 66.7 T \quad (87)$$

$$\therefore \text{(C-C): } \Delta F^0 = 4437 + 0.421 T \ln T + 0.00167 T^2 - 0.0_8 62 T^3 + 9.53 T \quad (88)$$

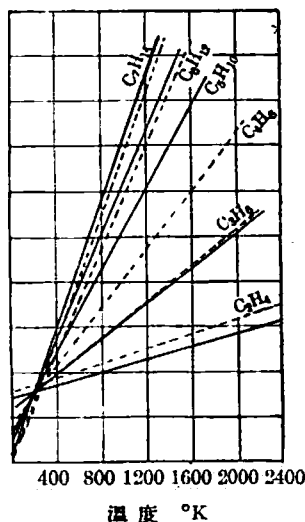
(84), (88) 式の精密度は理論分子式を作つて、實驗式よりの値と比較すれば解る。但しその比較は直鎖状パラフィン系炭化水素に限る事は勿論である。パラフィンの一般式は C_nH_{2n+2} なる故理論分子式は

$$\Delta F^0_{C_nH_{2n+2}} = 2(n+1) \Delta F^0_{(C-H)} + (n-1) \Delta F^0_{(C-C)} \quad (89)$$

である。此の比較は第十二圖に示す如くである。圖に於て實驗式は Egloff 等の測定によるものである。



第12圖 メタン系炭化水素の自由エネルギーと温度



第13圖 エチレン系炭化水素の自由エネルギーと温度

(点線は實驗式よりの計算値、實線は理論式よりの計算値)

C=C 基: 之はブチレン ($CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$) の生成自由エネルギー式から求めるのが最も適當である。

其の結果を示すと

$$\text{C=C: } \Delta F^0 = 28024 + 2.748 T \ln T - 0.0014 T^2 - 0.0_8 8 T^3 - 24.86 T \quad (90)$$

である。此式を用ひて、オレフィン系に就て Egloff 等の實驗式と炭化水素生成自由エネルギーに就て比較すると第十三圖の如くである。

尚 C-CH₃ 基に対しては

$$\text{C-CH}_3: \Delta F^\circ = -7624 + 10.42 T \ln T - 0.0057 T^2 - 0.0_{15} T^3 - 36.12 T \quad (91)$$

なる式が導かれる。更に C-OH, C-CHO, C-COOH 基に対する ΔF° は次の如くである。

$$\text{C-OH}: \Delta F^\circ = -34,984 + 5.18 T \ln T - 0.0033 T^2 - 0.0_{318} T^3 - 18.6 T \quad (92)$$

$$\text{C-CHO}: \Delta F^\circ = +22,933 - 12.91 T \ln T + 0.00684 T^2 - 0.0_{56} T^3 + 50.13 T \quad (93)$$

$$\text{C-COOH}: \Delta F^\circ = -89,867 + 6.29 T \ln T - 0.0068 T^2 - 0.0_{56} T^3 - 7.37 T \quad (94)$$

以上を要約すれば ボンド式を用ひて、分子の構造を生成自由エネルギーの関係を合理的に導く事が出来、又ボンド式中には炭素の数 n を含まぬ故一列の炭化水素以外の系列にも用ひ得ると云へる。以上述べた諸式は勿論完璧とは云ひ得ないが、炭化水素で熱化学的数値の未知のもの自由エネルギーを簡易に算出する方法として注目す可きであると思ふ。従つて工學上には直接役立つ事であらうと思ふ。

本紹介を終るに當り、炭化水素の熱力学其一、其二、其三を通じ終始有益なる御助言と御指導を賜はりたる堀場先生に厚く感謝の意を表する次第である。尚文献の調査其他の雑務に對して御助力を賜はりたる教室員の方々に厚く感謝の意を表する次第である。

昭和十七年十月

京都帝國大學物理化學研究室に於て

本文中の引用文献

- | | |
|--|--|
| 175) G. S. Parks, <i>Chem. Rev.</i> , 27, (1940) (其一
及其二出)。 | 182) F. D. Rossini, <i>J. Chem. Phys.</i> , 3, 438 (1935). |
| 176) R. S. Jessup, <i>J. Research Natl. Bur. Standards</i> ,
18, 115 (1937). | 183) C. W. Montgomery, J. H. McAteer 及 N. W.
Franke, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 59, 1768 (1937). |
| 177) J. W. Richardson 及 G. S. Parks, <i>J. Am. Chem.</i>
<i>Soc.</i> , 61, 3543 (1939). | 184) K. S. Pitzer 及 D. W. Scott, <i>J. Am. Chem.</i>
<i>Soc.</i> , 63, 2419~22 (1941). |
| 178) M. Beckers, <i>Bull. soc. chim. Belg.</i> , 40, 518
(1931). | 185) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith
及 W. E. Vaughan, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 58,
137 (1936). |
| 179) E. W. Washburn, <i>Bur. Standards J. Research</i> ,
10, 525 (1933). | 186) G. S. Parks, S. S. Todd 及 C. H. Shomate,
<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 58, 2505 (1936). |
| 180) G. S. Parks 及 H. M. Huffman, <i>The Free</i>
<i>Energies of Some Organic Compounds</i> , (a) 69~
72頁; (b) 87~90頁; <i>The Chemical Catalog</i>
<i>Company, Inc., New York</i> (1932). | 187) A. L. Glasebrook 及 W. G. Lovell, <i>J. Am.</i>
<i>Chem. Soc.</i> , 61, 1717 (1939). |
| 181) J. W. Knowlton 及 F. D. Rossini, <i>Research</i>
<i>Natl. Bur. Standards</i> , 22, 415 (1939). | 188) Thomas, Egloff, Gustav 及 Morrell, <i>Ind. Eng.</i>
<i>Chem.</i> , 29, 1260 (1937). |
| | 189) P. F. Bruins 及 J. D. Czarnecki, <i>Ind. Eng.</i>
<i>Chem.</i> , 33, 201 (1941). |