

炭化水素の熱力学 (其一)

川 北 公 夫*

【I】 熱力學的函數(古典)の一般的關係

- (1) 自由エネルギーと平衡恒數
- (2) 第三法則よりのエントロピー

【II】 熱力學的函數(古典)の測定値

- (1) 熱化學的測定の正確度
- (2) エネルギーの單位
- (3) エネルギー比較の標準狀態
- (4) 水及び二酸化炭素の生成熱
- (5) 炭化水素生成エネルギー數値

(6) 異性化エネルギー

【III】 統計力学よりの熱力學的函數

[總論]

- (1) 並進運動及び迴轉運動の寄與
- (2) 電子狀態の寄與
- (3) 振動運動の寄與
- (4) 核スピン及び其他の效果
- (5) 非剛體分子
- (6) 論議及び總括

燃料問題に於ける炭化水素の重要な役割に就ては茲に云ふ迄も無い事である。其の爲特に近年炭化水素に關する精密なる實驗資料が多數集りつゝある事は當然の事で、それを用ひて多くの興味ある理論的考察が行はれる様になつたのである。炭化水素の熱力学的發展の經過に就て一言すれば、最初 Parks 及び Huffman¹⁾ が實驗的見地より之を總括した事は其の著書に於て見られる所である。其後 1937 年には Rossini,²⁾ Thomas, Egloff 及び Morrell³⁾ 等は簡單な有機化合物の熱力學的數値に就て多くの人々の研究結果を蒐集した。斯くして現象的に求められる熱力學的數値は相當整備されたのである。Eidinoff 及び Aston,⁴⁾ Kassel⁵⁾ 等は統計力學的見地に立つて炭化水素の熱力學的數値を求めたが、實驗値との完全な一致は見られなかつたのである。之は C-C 結合は自由な迴轉をなすと云ふ假定が充分でなかつた爲であり、其後 Pitzer⁶⁾ によつて此の内部迴轉に對する障碍ポテンシャルを考察する事によつて統計力学よりの熱力學的數値と實驗値とが極めて良い一致を示す事が證明されたのである。

昔は熱力學的數値に 1 Kcal. のエネルギーは屢々無視された時代もあつたが、現今に於ては實際の工業上 1 Kcal. を無視すると云ふ事は經濟的價值を無効ならしめる様な重大な影響を及ぼすものであると云つても過言ではないのである。3.1 Kcal. のエネルギーの差異は或る場合には平衡關係を逆轉する。例へば室温で A, B なる瓦斯が A 10%, B 90% の平衡にあるとすると、A の熱含量から 3.1 Kcal. per mole 引くと云ふ事は A の平衡濃度を 95% 迄引上げる事に相當するから、實際に平衡濃度の算出等には極めて正確なる數値を必要とする事は云ふ迄も無い事である。

實驗的な熱力學的數値の求め方には一般に燃燒熱の熱化學的測定が行はれてゐる。又不飽和の炭化水素であれば水素添加の反應熱測定による間接的方法がある。統計力學的な熱力學的數値の求め方にはラマン效果、赤外線吸收、X線廻折、電子線廻折等の方法による分子構造決定による算出方法がある。以下之等の方法に就て少しく詳細に述べようと思ふ。

【I】 熱力學的函數(古典)の一般的關係**

(1) 自由エネルギー***と平衡恒數

* 京都帝國大學理學部化學教室。

** 熱力學的函數の記號は便宜上アメリカ式に従ふ。

*** Free Energy の譯は理化學辭典には自由エネルギーとあり、化學語彙には遊離エネルギーとある。筆者は前者の譯に従つた。

自由エネルギーを求めるには下記の式による。

$$F = H - TS \quad \text{..... (1)}$$

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad \text{..... (2)}$$

或る化合物の生成の自由エネルギー (ΔF^0) を求めるには、瓦斯状物質であれば理想気體として其の1氣壓をとり、平衡恒数 (K) (壓力は氣壓を單位) が求まると、

$$\Delta F^0 = -RT \ln K \quad \text{..... (3)}$$

によつて計算される。尚 ΔH^0 , ΔS^0 (生成の熱含量及びエントロピー) から (2) 式によつても求まる。 ΔH^0 は下式によつて表はされる。

$$\Delta H^0 = \Delta F_0^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT \quad \text{..... (4)}$$

(2) 第三法則よりのエントロピー

ΔS^0 は熱力学第三法則より求められ、溫度によるエントロピーの變化は、

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} d \ln T \quad \text{..... (5)}$$

によつて表はされる。エントロピーは状態の可逆變化を伴つて増加し下式の如く、

$$\Delta S = \Delta H/T \quad \text{..... (6)}$$

によつて表はされる。茲に ΔH は状態轉移に於ける熱の吸収量である。故に熱力学の第三法則に従つて絶対零度に於けるエントロピーを零とし、其處を出發點として固體の比熱、轉移熱、融解熱、液體の比熱、蒸發熱及び氣體の比熱より求め得られるエントロピーを積算すれば、全體のエントロピーを求め得られるのである。但し實測は絶対零度迄行ひ得る筈はなく、それに近い溫度で打切られるのであるが、今日迄のところ多くは 10°K 附近で止つてゐる。スピニに基くエントロピーの變化は 10°K より遙かに低い溫度に於て起り得るものである。

〔II〕 熱力學的函數(古典)の測定値

(1) 熱化學的測定の正確度

燃燒熱測定と水素添加反應熱測定とに就て現在迄に報告されてゐる不正確度は、第一表の如くである。¹⁾

第一表 燃燒熱及び水素添加熱の決定に對する不正確度

物質	燃燒實驗の不正確度		水素添加實驗の不正確度	
	Kcal. per mole	percentage	Kcal. per mole	percentage
C_2H_4	± 0.07	$\pm 0.02_1$	± 0.06	± 0.18
C_2H_6	± 0.11	$\pm 0.02_2$		
C_3H_8	± 0.15	$\pm 0.03_6$	± 0.06	± 0.20
C_3H_6	± 0.12	$\pm 0.02_3$		
C_4H_{10}			± 0.06	± 0.20
C_4H_8	± 0.14	$\pm 0.02_6$		
C_5H_{12}	± 0.20	$\pm 0.02_4$		
C_7H_{16}			± 0.06	± 0.20

燃燒熱測定に就ては National Bureau of Standards の Rossini 一派の研究を參考にし、水素添加の方法に就ては Harvard 大學の Kistiakowsky 一派の研究を参照したもので、前者に於て不正確度は約 $\pm 0.02\%$ で後者に於ては $\pm 0.20\%$ 程度である。

(2) エネルギーの単位

熱化学測定に於けるエネルギー単位は一般に international joule¹である。電氣的の標準數値から

$$1 \text{ calorie} = 4.1833 \text{ international joules}$$

を得る。Washington の National Bureau of Standards^{3,9,10,11}及び London の National Physical Laboratory^{12,13,14}に於て絶對オーム及び絶對アムペアの測定の論議が行はれた結果、

$$1 \text{ international watt} = 1.0020 \pm 0.00005 \text{ absolute watts}$$

が呈出されてゐる。

(3) エネルギー比較の標準状態

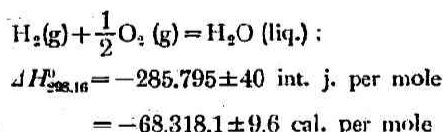
Lewis 及び Randall¹⁵によると標準比較温度は 25°C で、液體及び固體物質に就ての標準比較状態は或る温度に於て 1 氣壓の壓力の下に於ける純粹の液體及び固體であり、瓦斯狀物質に對しては 1 氣壓の状態に於ける瓦斯を以つてする。

標準比較状態に炭素をとる場合、炭素には石墨及びダイヤモンド等があるが¹⁶ National Bureau of Standards 及び Carnegie Institute of Technology の Coal Research Laboratory に於ける熱化学的調査によつて石墨には同素體の如き變態がないと云ふ事が解り、炭素の標準比較状態には石墨を用ひる事が良いと云ふ結論に到達した。^{17,18,19}

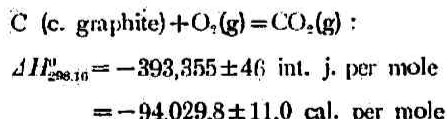
25°C に於ける生成熱は、絶對零度に變算して統計力学より求められる自由エネルギー函數 $(F^\circ - H_0^\circ)/T$ (後述)と結びつけて、 $H_{298.16}^\circ - H_0^\circ$ を求めると、炭素に就ては $1053.8 \pm 12.5 \text{ int. j. per mole}$ 或は $251.9 \pm 3.0 \text{ cal. per mole}$ 、水素 (g) に就ては $8466.6 \pm 2.0 \text{ int. j. per mole}$ 或は $2023.9 \pm 0.5 \text{ cal. per mole}$ ²⁰である。

(4) 水及び二酸化炭素の生成熱

炭化水素の生成熱を計算するには其の炭化水素の燃焼熱と水及び二酸化炭素の生成熱を組合す事によつて求める。又不飽和の炭化水素の場合には其の水素添加の熱を測定して、此の反應熱とパラフィン炭化水素の生成熱とを組合せて求める。25°C に於ける水の生成熱は²⁰



である。二酸化炭素の 25°C に於ける生成熱^{19,20}は

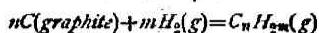


である。

(5) 炭化水素生成エネルギー數値

熱化学的調査に基く正確な數値を拾つて見ると、先づ燃焼熱の測定は National Bureau of Standards の研究室で行はれたもの、水素添加の熱測定は Haward 大學の研究室で行はれたものが比較的良く用ひられてゐる。其他從來信用があると見做されてゐる生成熱其他の熱力学の函數の數値を共に列舉すると第二表の如くである。

第二表 25°C に於ける瓦斯状炭化水素生成の熱力学的函数



物質	分子式	ΔH		ΔS	ΔF
パラフィン類:		<i>int. j. per. mole</i>	<i>cal. per mole</i>	<i>cal. per degree</i>	<i>cal. per mole</i>
メタン	CH_4	-74,735±310	-17,865±74	-19.39	-12,085
エタン	C_2H_6	-84,465±450	-20,191±108	-41.61	-7,787
プロパン	C_3H_8	-103,535±520	-24,750±124	-64.4	-5,550
正ブタン	C_4H_{10}	-124,305±640	-29,715±153	-87.5	-3,630
イソブタン	C_4H_{10}	-131,145±550	-31,350±132	-91.2	-4,160
正ペンタン	C_5H_{12}	-145,325±890	-34,739±213	-111.1	-1,620
2-メチルブタン	C_5H_{12}	-153,405±640	-36,671±153	-112.3	-3,190
テトラメチルメタン	C_5H_{12}	-164,865±950	-39,410±227	-121.1	-3,310
正ヘキサン	C_6H_{14}		-40,010±500	-134.5	+80
2-メチルペンタン	C_6H_{14}		-41,800±700	-136.8	-1,000
2,2-ジメチルブタン	C_6H_{14}		-44,400±700	-141.2	-2,300
正ヘプタン	C_7H_{16}		-45,350±800	-158.0	+1,750
2-メチルヘキサン	C_7H_{16}		-47,100±100	-160.1	+600
2,2-ジメチルペンタン	C_7H_{16}		-49,800±100	-166.2	-300
正オクタン	C_8H_{18}		-50,700±100	-181.5	+3,400
2,2,4-トリメチルペンタン	C_8H_{18}		-56,200±200	-190.8	+700
$n-[C_nH_{2n+2}] (n>6)$			-[5,350 _n -7,900] ±0,120 _n	[-23.49 _n +6.4]	[+1,650 _n -9,800]
モノオレフィン類:					
エチレン	C_2H_4	+52,526±280	+12,556±67	-12.49	+16,279
プロピレン	C_3H_6	+20,732±400	+4,956±110	-32.8	+14,730
1-ブテン	C_4H_8	+1,602±750	+383±180	-55.1	+16,910
シス-2-ブテン	C_4H_8	-5,806±750	-1,388±180	-56.9	+15,570
トランス-2-ブテン	C_4H_8	-9,781±750	-2,338±180	-57.5	+14,800
"イソブテン"(2-メチルプロペン)	C_4H_8	-13,407±690	-3,205±165	-59.2	+14,440
1-ペンテン	C_5H_{10}	-19,427±1260	-4,644±300		
シス-2-ペンテン	C_5H_{10}	-26,794±1260	-6,405±300		
トランス-2-ペンテン	C_5H_{10}	-30,756±1260	-7,352±300		
2-メチル-1-ブテン	C_5H_{10}	-35,240±840	-8,424±200		
3-メチル-1-ブテン	C_5H_{10}	-27,518±750	-6,578±180		
2-メチル-2-ブテン	C_5H_{10}	-41,812±750	-9,995±180		
ジオレフィン類:					
アレン	C_3H_4	+192,624±1090	+46,046±260		
1,3-ブタジエン	C_4H_6	+112,384±1000	+26,865±240		
1,3-ペンタジエン	C_5H_8	+79,002±1260	+18,885±300		
1,4-ペンタジエン	C_5H_8	+106,946±1260	+25,565±300		
アセチレン類:					
アセチレン	C_2H_2	+226,852±980	+54,228±235	+14.07	+50,034
メチルアセチレン	C_3H_4	+185,358±1000	+44,309±240		
ジメチルアセチレン	C_4H_6	+147,340±1490	+35,221±355		

瓦斯状パラフィン炭化水素に就ての燃焼熱の測定はメタン,²¹⁾ エタン,²²⁾ プロパン,²³⁾ 正ブタン,²⁴⁾ イソブタン,²⁵⁾ 正ペンタン,²⁶⁾ 2-メチルブタン^{24), 26)} 及びテトラメチルメタン²⁴⁾ に就て行は

れてゐる。液状パラフィン炭化水素に就ての燃焼熱の測定は正ヘキサン,³⁰⁾ 正ヘプタン,³⁰⁾ 正オクタン,^{30,31)} に就て行はれてゐる。

瓦斯状オレフィン炭化水素の燃焼熱の測定はエチレン²⁹⁾ 及びプロピレン²⁹⁾ に就て行はれ、水素添加の熱測定はエチレン,²⁹⁾ プロピレン,³⁰⁾ 1-ブテン,³⁰⁾ トランス-2-ブテン,³⁰⁾ シス-2-ブテン,³⁰⁾ イソブテン,³⁰⁾ 1-ヘプテン,³¹⁾ 2-ペンテン³¹⁾ (シス及びトランスの混合物), 2-メチル-1-ブテン,³¹⁾ 2-メチル-2-ブテン,³¹⁾ 3-メチル-1-ブテン,³²⁾ 2,3-ジメチル-1-ブテン,³¹⁾ 2,3-ジメチル-2-ブテン,³¹⁾ 3,3-ジメチル-1-ブテン,³²⁾ 4,4-ジメチル-1-ペンテン,³²⁾ 2,4,4-トリメチル-2-ペンテン,³²⁾ 2,4,4-トリメチル-1-ペンテン,³²⁾ アレン,³⁰⁾ 1,3-ブタジエン,³³⁾ 1,3-ペンタジエン,³²⁾ 1,4-ペンタジエン,³³⁾ 1,5-ヘキサジエン³⁴⁾ 及び 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン³²⁾ 等に就て行はれてゐる。

不飽和環状炭化水素(瓦斯状)に就ての水素添加の熱測定はシクロペンテン,³²⁾ シクロペンタジエン,³³⁾ シクロヘキセン,³¹⁾ 1,3-シクロヘキサジエン,³³⁾ シクロヘプテン,³⁴⁾ シクロヘプタジエン,³⁴⁾ シクロヘプタトリエン,³⁴⁾ シクロエクテン,³⁴⁾ ベンゼン,³¹⁾ o-キシレン,³²⁾ エチルベンゼン³²⁾ 及びブイニルベンゼン³²⁾ が報告されてゐる。

瓦斯状アセチレン炭化水素の水素添加熱測定はアセチレン,³⁴⁾ メチルアセチレン³⁴⁾ 及びジメチルアセチレン³⁴⁾ 等に就て行はれてゐる。

ナフテン系或はシクロパラフィン炭化水素(瓦斯状)に就ての燃焼熱の数値は、シクロプロパン³⁾ に就てのみ求められてゐる。液状ナフテン炭化水素の燃焼熱はメチルシクロペンタン³⁵⁾ 及びシクロヘキサン³⁵⁾ に就て報告されてゐる。

第二表より直ちに解る事は、炭素と水素より炭化水素生成の際にはパラフィン系炭化水素が發熱量が最も大であると云ふ事である。尙 ΔF の負の値を示すのはパラフィン系炭化水素のみで他は正の値を示してゐる。従つてパラフィン系炭化水素は熱力學的に一番安定である事が判る。

パラフィン系炭化水素に於て CH_2 原子團に對するエネルギー増加の割合は一定ではない。例へばメタンからペンタンに至る正パラフィンの CH_2 原子團の増加に對するエネルギー増加の割合は一定ではない。

又異性體のエネルギー含量は一定ではなく、直鎖のものより分枝鎖のものの方がエネルギー含量が小である。ペンタンに於てはエネルギー含量は高度の分枝鎖の異性體のテトラメチルメタン(ネオペンタン)が一番小である。又正ブタンとイソブタンのエネルギー含量の差は $(1.64 \pm 0.20 \text{ Kcal. per mole})$ 正ペンタンと 2-メチルブタンの差 $(1.93 \pm 0.26 \text{ Kcal. per mole})$ に殆んど等しいと云ふ事は、ある C 原子から結鎖が分枝する毎にパラフィン炭化水素のエネルギー含量が略々同様な減少をすると考へられる。

(6) 異性化エネルギー

以上の考察によつて炭化水素の異性體のエネルギー含量は、其の構造の變化によつて多少變化する事が解つた。 $\Delta H_{298.15}^0$ には分子の並進運動、廻轉運動と通常の振動運動のエネルギーが入つてゐる爲 $\Delta H_{298.15}^0$ を以つて異性體のエネルギーを比較するよりも、むしろ 0°K に於けるエネルギー含量に就て比較する方が理解に便利である。先づ $\text{H}_{298.15}^0 - \text{H}_0^0$ は炭素及び水素(瓦斯)に就ては前述(3)に於ける値をとり、瓦斯状炭化水素に就ては Pitzer^{35,36)} の結果を採用して ΔH_0^0 を算出すると第三表の如くなる。

第 三 表

異性化反応	$\Delta H_{298.16}^0$	$\Delta H_{298.16}^0 - \Delta H_0^0$	ΔH_0^0
(正-ブタン) = (イソブタン)	<i>Kcal. per mole</i> -1.64 ± 0.20	<i>Kcal. per mole</i> -0.37 ± 0.07	<i>Kcal. per mole</i> -1.27 ± 0.21
(正-ペンタン) = (2-メチルブタン)	-1.93 ± 0.26	-0.51 ± 0.07	-1.42 ± 0.27
(正-ペンタン) = (テトラメチルメタン)	-4.67 ± 0.31	-0.63 ± 0.07	-4.04 ± 0.32

之等の異性体の構造と 0°K に於ける相対エネルギー含量(正ブタン及び正ペンタンを 0 として他の異常體に比較した數値) との比較は第四表の如くである。

第四表 ブタン及びペンタンの異性化エネルギー

化 合 物	構 造	0°K に於ける 相対熱含量 <i>Kcal. per mole</i>
正-ブタン		0.00
イソブタン		-1.27 ± 0.21
正-ペンタン		0.00
2-メチルブタン		-1.42 ± 0.27
テトラ メチルメタン		-4.04 ± 0.32

0°K に於ては分子は並進運動、廻轉運動及び通常の振動運動のエネルギーを持つてゐないから、第四表より、イソブタンは正ブタンより 1.27 ± 0.21 Kcal. per mole だけ安定で、

第五表 ブテンの異性化エネルギー

化 合 物	構 造	0°K に於ける 相対熱含量 <i>Kcal. per mole</i>
1-ブテン		0.00
シス-2-ブテン		-1.84 ± 0.12
トランス- 2-ブテン		-2.79 ± 0.12
イソブテン(2-メ チルプロペン)		-3.85 ± 0.25

同様に 2-メチルブタンは正ペンタンより 1.42 ± 0.27 Kcal. per mole だけ安定であり、テトラメチルメタンは正ペンタンより 4.04 ± 0.32 Kcal. per mole だけ安定である事が解る。

第五表はブテンに就て上記の關係を見たものであり、シス-2-ブテン及びトランス-2-ブテンのエネルギー含量値は水素添加の熱より算出されたものを用ひ、イソブテンは水素添加熱と生成熱の組合せによつて算出されたものを用ひ、 0°K に對する補正は Pitzer⁽²⁶⁾ の結果を用ひたものである。 0°K に於てシス-2-ブテンは1-ブテンより 1.84 ± 0.12 Kcal. per mole, トランス-2-ブテンは 2.79 ± 0.12 Kcal. per mole, イソブテンは 3.85 ± 0.25 Kcal. per mole だけ安定である事が解る。

第六表は同様に6つのペンテンの内の4つの異性体に就ての相対エネルギー含量を示したものであり、25°Cに於て3-メチル-1-ブテンは1-ペンテンより 1.93 ± 0.30 Kcal. per mole, 2-メチル-1-ブテンは 3.78 ± 0.30 Kcal. per mole, 2-メチル-2-ブテンは 5.35 ± 0.30 Kcal. per mole だけ安定である事が解る。

第六表 ペンテンの異性化エネルギー

化 合 物	構 造	25°Cに於ける 相対熱含量 Kcal. per mole
1-ペンテン		0.00
3-メチル- 1-ブテン		-1.93 ± 0.30
2-メチル- 1-ブテン		-3.78 ± 0.30
2-メチル- 2-ブテン		-5.35 ± 0.30

以上述べた如く、異性体のエネルギー含量が相違し、 CH_2 原子団に對するエネルギー増加率が一定してゐない事等は、互には直接結合してゐない隣接原子間の相互作用に基くものと考へられる。斯る非結合の隣接原子間の相互作用に就て、Conn. Kistiakowsky 及び Smith³⁷⁾等は不飽和環状化合物の水素化反應の研究より之を實證し、原子群の立體障害に基くものであるとしてゐる。斯る立體因子は芳香族やナフタレン系炭化水素にもある。芳香族環核とエネルギーを結びつけて考へる時は共鳴エネルギー³⁸⁾をも考慮に入れる必要がある。

之を要するに古典熱力学の函数及び其の數値から考察すると、炭化水素分子に安定性を與へる因子は、(a) 共鳴、(b) 結鎖の角度の四面體値よりの變倚を出来るだけ小にする事、(c) 炭素の結鎖状態が最大限に緊密である事、(d) 非結合隣接原子間の斥力が最小限である事等である。

[III] 統計力学よりの熱力學的函数[總論]

比較的簡単な炭化水素瓦斯に就て其の分子の構造及び振動數が判明してゐれば、統計力學的に熱力學的函数が求まる。其の算出方法の原理及び應用に關しては幾多の試みがある。^{39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48)}

分子エネルギーは其々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振動運動と電子状態のエネルギー等に分けて考へる事が出来る。其に對應してエントロピー、比熱等の熱力學的函数も同様其々の運動状態のエネルギー因子に分けて考へる事が出来る。今之等の寄與部分のエネルギー因子に就て考察を進め度いと思ふ。

(1) 並進運動及び廻轉運動の寄與

非直線狀剛體分子の熱力學的函数に對する並進及び廻轉運動の寄與は次式によつて示される。

$$S^0 = 2.2875(3 \log M + 8 \log T - 2 \log \sigma + \log I_1 I_2 I_3) - 7.659 \quad (7)$$

$$(F^0 - E_0^0)/T = -S + 7.948 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$(H^0 - E_0^0) = 7.948 T \dots\dots\dots (9)$$

$$C_p^0 = 7.948 \dots\dots\dots (10)$$

茲に F^0 , S^0 , H^0 及び C_p^0 は 1 気圧に於て、理想氣體としての 1 モルに對する自由エネルギー、エントロピー、熱含量(エンタルピー)、及び恒壓比熱に對する並進及び廻轉運動の寄與である。尚エネルギーの單位は上式に於てはカロリーである。 E_0^0 は絶対零度に於ける 1 瓦分子のエネルギー(理想氣體として)である。 T は絶対温度、 M は分子量、 σ は對稱數(symmetry number)、 I_1 , I_2 , I_3 は主軸慣性能率(質量は原子量單位、距離はオングストローム單位)である。瓦斯常數 R 等の値は International Critical Tables によるものを用ひた。*

直線狀分子(二原子分子も含む)に對しては次式が成立する。

$$S^0 = 2.2875(3 \log M + 7 \log T - 2 \log \sigma + 2 \log I) - 6.632 \dots\dots (11)$$

$$(F^0 - E_0^0)/T = -S + 6.954 \dots\dots\dots (12)$$

$$(H^0 - E_0^0) = 6.954 T \dots\dots\dots (13)$$

$$C_p^0 = 6.954 \dots\dots\dots (14)$$

茲に I は慣性能率(原子量—オングストローム單位)である。對稱數 σ は分子が簡単な剛體廻轉を行つた場合元と同じ形態に爲し得る方法の數を表し、例へば鹽化水素、窒素、アセチレン、エチレン、アムモニア、メタンに於ては σ は非々 1, 2, 2, 4, 3 及び 12 である。

上記の並進及び廻轉運動によるエネルギー因子の寄與する熱力學的函數は凡て 1 気壓に於て理想氣體に對して算出されたものである。從つて非理想氣體に對しては補正を必要とする。*

(2) 電子状態の寄與

今、

$$Q = \sum_n g_n e^{-\frac{H_n}{kT}} \dots\dots\dots (15)$$

* 上式に於て、 $2.2875 = 1/2 R_1 \ln 10$, $7.948 = 4 R_1$, $6.954 = (7/2) R_1$, $-7.659 = R_1 \ln (64 \pi^5 k^3 R_2 / h^6 N^3 10^{21}) + 4 R_1$ にて與へられる。茲に R_1 はカロリー單位の瓦斯常數で R_2 は cc.-atm. 單位の瓦斯常數である。尚 $\ln = \log_e$, $\log = \log_{10}$ である。

** 今 H , C_p , S 及び F を實在瓦斯に對する熱含量(エンタルピー)、恒容比熱、エントロピー、自由エネルギーとし、 H^0 , C_p^0 , S^0 , F^0 を同温度の理想氣體に對する其等とすると、次の關係式が成立する。

$$H = H^0 + \int_0^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$C_p = C_p^0 - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp$$

$$S = S^0 - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp - R \ln p$$

$$F = F^0 + \int_0^p [F - (RT \ln p)] dp + RT \ln p$$

茲に V はモル容積、 R は 1 モルに就ての瓦斯常數、 T は絶対温度、 p は壓力(気壓)である。 $H^0 = E^0 + RT$, $C_p^0 = C_v^0 + R$, S^0 及び F^0 は本文の (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13) 及び (14) 式によつて示される。 V , $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 及び $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$ は p の函數にして求められる。今上記の計算に於て數値が充分に整備されぬ場合には、通常 Berthelot の式を用ひる。

$$\Delta S_{\text{補正}} = \frac{27}{32} R \frac{p}{p_K} \left(\frac{T_K}{T} \right)^3$$

茲に ΔS 補正は理想氣體に直す爲のエンタルピーの補正、 T_K , p_K は其臨界温度及び臨界壓力を表す。

とする。茲に W_n は縮退度 (degeneracy) g_n の電子エネルギー水準, k はボルツマンの常数である。従つて總和 Q は凡ての電子エネルギー水準を示し, 事實上ボルツマン因子が無視されない凡ての水準を表してゐる。故に電子状態の寄與として次式が與へられる。

$$S = R \ln Q + RT \frac{d \ln Q}{dT} \quad (16)$$

$$(F/T) = -R \ln Q \quad (17)$$

$$(H/T) = RT \frac{d \ln Q}{dT} \quad (18)$$

$$C = RT^2 \frac{d^2 \ln Q}{dT^2} + 2RT \frac{d \ln Q}{dT} \quad (19)$$

茲に $\ln$ は自然對數, R は瓦斯常數である。

電子状態の寄與を考へる時最低の電子エネルギー水準のみが此の場合稍々重要であるが, 電子エネルギーの變化が其の最小の場合でも尙熱エネルギー kT に比して大となるから, 一般に g_n は 1 と見做され, 斯る場合には上記の諸式は零となる。

(3) 振動運動の寄與

今上記 (2) に於ける W_n を振動エネルギー水準にとれば, 上記の電子状態の寄與に於ける諸式は其のまゝ振動運動の寄與に適用出来る。通常分子内振動は調和振動 (harmonic oscillation) であると假定する事が必要である。此の場合其々の基準振動數が判明してゐれば下記の如く熱力學的函數が求まる。非直線狀分子は $3N-6$ 個 (N は原子の數) の基準振動數を有し, 直線狀分子は $3N-5$ 個の基準振動數を有してゐる。

$$S = -R \ln (1 - e^{-w}) + R \frac{we^{-w}}{1 - e^{-w}} \quad (20)$$

$$(F/T) = R \ln (1 - e^{-w}) \quad (21)$$

$$H = RT \frac{we^{-w}}{1 - e^{-w}} \quad (22)$$

$$C = \frac{w^2 R}{2 (\cosh w - 1)} \quad (23)$$

茲に

$$w = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\omega}{kT} \quad (24)$$

とする。但し ν は振動數, ω は波數, c は光の速さ, h は Planck の常數である。 w は書き直すと,

$$w = 1.4324 \frac{\omega}{T}; \quad w_{298.1} = 0.0048052 \omega \quad (25)$$

となる。比熱, 熱含量, 自由エネルギーに對する基準振動數の寄與は w/T の函數として與へられる。今之を表示すれば第七表の如くである (H. L. Johnston の計算による)。

エントロピー (S) に對する振動運動の寄與は $S = (H/T) - (F/T)$ によつて求まる。

(4) 核スピン及び其他の效果

水素分子のみを除けば, 核スピン, オルト・パラ, スピン重價及び廻轉寄與に於ける量子效果等は實際の熱力學的函數の計算に當つて全く無視する事が出来る。實現不可能の極低温度に於ける分子を考察する場合は別問題として, 一般には上記の如き核スピンの影響を計算に入

第七表 熱力學的函数に對する調和振動の寄與

(ω/T)	C	(H^0/T)	$-(F^0 - E_0^0)/T$	(ω/T)	C	(H^0/T)	$-(F^0 - E_0^0)/T$
0.10	1.9835	1.8480	4.0016	0.50	1.9041	1.3596	1.3324
0.11	1.9828	1.8345	3.8261	0.51	1.9009	1.3487	1.3056
0.12	1.9820	1.8210	3.6671	0.52	1.8975	1.3379	1.2796
0.13	1.9811	1.8076	3.5219	0.53	1.8942	1.3272	1.2542
0.14	1.9802	1.7943	3.3884	0.54	1.8907	1.3165	1.2295
0.15	1.9792	1.7810	3.2650	0.55	1.8872	1.3059	1.2054
0.16	1.9782	1.7679	3.1505	0.56	1.8836	1.2954	1.1820
0.17	1.9770	1.7547	3.0437	0.57	1.8801	1.2849	1.1592
0.18	1.9758	1.7417	2.9438	0.58	1.8764	1.2745	1.1369
0.19	1.9746	1.7287	2.8499	0.59	1.8728	1.2642	1.1151
0.20	1.9733	1.7158	2.7616	0.60	1.8690	1.2539	1.0940
0.21	1.9719	1.7030	2.6783	0.61	1.8652	1.2437	1.0734
0.22	1.9705	1.6902	2.5993	0.62	1.8613	1.2335	1.0533
0.23	1.9690	1.6775	2.5244	0.63	1.8573	1.2234	1.0336
0.24	1.9674	1.6649	2.4533	0.64	1.8534	1.2134	1.0144
0.25	1.9658	1.6523	2.3856	0.65	1.8493	1.2034	0.9956
0.26	1.9641	1.6398	2.3210	0.66	1.8453	1.1935	0.9773
0.27	1.9623	1.6274	2.2594	0.67	1.8411	1.1837	0.9595
0.28	1.9604	1.6150	2.2004	0.68	1.8370	1.1739	0.9420
0.29	1.9586	1.6027	2.1439	0.69	1.8328	1.1642	0.9249
0.30	1.9566	1.5905	2.0898	0.70	1.8285	1.1545	0.9082
0.31	1.9546	1.5783	2.0378	0.71	1.8241	1.1449	0.8919
0.32	1.9525	1.5662	1.9879	0.72	1.8197	1.1354	0.8760
0.33	1.9504	1.5542	1.9399	0.73	1.8153	1.1259	0.8604
0.34	1.9482	1.5422	1.8937	0.74	1.8108	1.1165	0.8451
0.35	1.9458	1.5303	1.8492	0.75	1.8063	1.1071	0.8302
0.36	1.9435	1.5185	1.8062	0.76	1.8017	1.0978	0.8156
0.37	1.9411	1.5067	1.7648	0.77	1.7971	1.0886	0.8013
0.38	1.9386	1.4950	1.7248	0.78	1.7924	1.0794	0.7873
0.39	1.9361	1.4834	1.6861	0.79	1.7877	1.0704	0.7736
0.40	1.9335	1.4718	1.6487	0.80	1.7830	1.0613	0.7602
0.41	1.9309	1.4603	1.6125	0.81	1.7782	1.0523	0.7471
0.42	1.9281	1.4488	1.5774	0.82	1.7733	1.0434	0.7343
0.43	1.9253	1.4375	1.5435	0.83	1.7685	1.0345	0.7217
0.44	1.9224	1.4261	1.5105	0.84	1.7636	1.0257	0.7094
0.45	1.9195	1.4149	1.4786	0.85	1.7586	1.0169	0.6973
0.46	1.9166	1.4037	1.4476	0.86	1.7536	1.0082	0.6854
0.47	1.9135	1.3926	1.4176	0.87	1.7485	0.9996	0.6738
0.48	1.9105	1.3815	1.3884	0.88	1.7435	0.9910	0.6624
0.49	1.9074	1.3705	1.3600	0.89	1.7384	0.9825	0.6513

(ω/T)	C	(H°/T)	$-(F^\circ - E_0^\circ)/T$	(ω/T)	C	(H°/T)	$-(F^\circ - E_0^\circ)/T$
0.90	1.7332	0.9740	0.6403	1.30	1.5001	0.6804	0.3351
0.91	1.7279	0.9656	0.6296	1.31	1.4937	0.6741	0.3302
0.92	1.7227	0.9573	0.6191	1.32	1.4874	0.6679	0.3252
0.93	1.7174	0.9490	0.6088	1.33	1.4810	0.6618	0.3202
0.94	1.7121	0.9407	0.5987	1.34	1.4747	0.6556	0.3152
0.95	1.7067	0.9326	0.5887	1.35	1.4683	0.6495	0.3104
0.96	1.7013	0.9244	0.5790	1.36	1.4619	0.6435	0.3056
0.97	1.6958	0.9164	0.5695	1.37	1.4555	0.6375	0.3009
0.98	1.6905	0.9084	0.5601	1.38	1.4491	0.6316	0.2963
0.99	1.6849	0.9004	0.5509	1.39	1.4426	0.6257	0.2918
1.00	1.6794	0.8925	0.5419	1.40	1.4362	0.6198	0.2873
1.01	1.6738	0.8847	0.5331	1.41	1.4297	0.6140	0.2829
1.02	1.6682	0.8769	0.5244	1.42	1.4233	0.6082	0.2786
1.03	1.6626	0.8692	0.5159	1.43	1.4168	0.6025	0.2743
1.04	1.6569	0.8615	0.5076	1.44	1.4104	0.5968	0.2701
1.05	1.6512	0.8539	0.4994	1.45	1.4038	0.5912	0.2660
1.06	1.6454	0.8463	0.4913	1.46	1.3973	0.5856	0.2619
1.07	1.6397	0.8388	0.4834	1.47	1.3908	0.5801	0.2580
1.08	1.6339	0.8314	0.4756	1.48	1.3843	0.5746	0.2541
1.09	1.6281	0.8240	0.4680	1.49	1.3777	0.5691	0.2502
1.10	1.6223	0.8166	0.4605	1.50	1.3712	0.5637	0.2464
1.11	1.6164	0.8093	0.4532	1.51	1.3646	0.5583	0.2427
1.12	1.6105	0.8021	0.4459	1.52	1.3580	0.5530	0.2390
1.13	1.6045	0.7949	0.4389	1.53	1.3515	0.5478	0.2354
1.14	1.5986	0.7878	0.4319	1.54	1.3449	0.5425	0.2319
1.15	1.5926	0.7807	0.4250	1.55	1.3383	0.5373	0.2284
1.16	1.5866	0.7736	0.4183	1.56	1.3317	0.5321	0.2249
1.17	1.5805	0.7667	0.4117	1.57	1.3251	0.5271	0.2215
1.18	1.5745	0.7597	0.4052	1.58	1.3186	0.5220	0.2182
1.19	1.5684	0.7528	0.3988	1.59	1.3120	0.5170	0.2150
1.20	1.5623	0.7460	0.3925	1.60	1.3054	0.5120	0.2117
1.21	1.5562	0.7392	0.3863	1.61	1.2988	0.5071	0.2086
1.22	1.5500	0.7325	0.3803	1.62	1.2922	0.5021	0.2054
1.23	1.5438	0.7258	0.3743	1.63	1.2857	0.4974	0.2024
1.24	1.5376	0.7192	0.3685	1.64	1.2791	0.4925	0.1993
1.25	1.5314	0.7126	0.3627	1.65	1.2725	0.4878	0.1964
1.26	1.5251	0.7060	0.3571	1.66	1.2659	0.4830	0.1934
1.27	1.5189	0.6996	0.3515	1.67	1.2593	0.4784	0.1905
1.28	1.5126	0.6931	0.3460	1.68	1.2528	0.4737	0.1877
1.29	1.5064	0.6867	0.3407	1.69	1.2462	0.4691	0.1849

(ω/T)	C	(H^0/T)	$-(F^0 - E_0^0)/T$	(ω/T)	C	(H^0/T)	$-(F^0 - E_0^0)/T$
1.70	1.2396	0.4645	0.1821	2.20	0.9217	0.2799	0.08690
1.71	1.2330	0.4600	0.1794	2.22	0.9097	0.2741	0.08441
1.72	1.2265	0.4555	0.1768	2.24	0.8977	0.2684	0.08197
1.73	1.2298	0.4510	0.1741	2.26	0.8859	0.2629	0.07961
1.74	1.2133	0.4466	0.1716	2.28	0.8742	0.2575	0.07731
1.75	1.2067	0.4422	0.1690	2.30	0.8625	0.2521	0.07508
1.76	1.2001	0.4379	0.1665	2.32	0.8509	0.2469	0.07293
1.77	1.1936	0.4335	0.1640	2.34	0.8394	0.2417	0.07084
1.78	1.1872	0.4293	0.1616	2.36	0.8280	0.2367	0.06880
1.79	1.1806	0.4250	0.1592	2.38	0.8167	0.2317	0.06683
1.80	1.1740	0.4208	0.1568	2.40	0.8055	0.2268	0.06490
1.81	1.1675	0.4166	0.1545	2.42	0.7944	0.2220	0.06304
1.82	1.1609	0.4125	0.1522	2.44	0.7834	0.2173	0.06123
1.83	1.1544	0.4084	0.1500	2.46	0.7724	0.2127	0.05948
1.84	1.1479	0.4044	0.1477	2.48	0.7615	0.2082	0.05777
1.85	1.1414	0.4003	0.1456	2.50	0.7508	0.2038	0.05611
1.86	1.1349	0.3963	0.1434	2.52	0.7401	0.1995	0.05451
1.87	1.1284	0.3924	0.1413	2.54	0.7295	0.1953	0.05296
1.88	1.1219	0.3885	0.1392	2.56	0.7190	0.1911	0.05144
1.89	1.1155	0.3846	0.1371	2.58	0.7086	0.1870	0.04997
1.90	1.1090	0.3807	0.1351	2.60	0.6983	0.1830	0.04853
1.91	1.1025	0.3769	0.1331	2.62	0.6881	0.1791	0.04715
1.92	1.0961	0.3731	0.1312	2.64	0.6780	0.1752	0.04580
1.93	1.0897	0.3694	0.1293	2.66	0.6680	0.1714	0.04450
1.94	1.0833	0.3656	0.1274	2.68	0.6581	0.1677	0.04323
1.95	1.0768	0.3620	0.1255	2.70	0.6483	0.1641	0.04199
1.96	1.0705	0.3583	0.1237	2.72	0.6386	0.1606	0.04080
1.97	1.0642	0.3547	0.1219	2.74	0.6290	0.1571	0.03964
1.98	1.0578	0.3511	0.1201	2.76	0.6194	0.1537	0.03850
1.99	1.0514	0.3475	0.1183	2.78	0.6100	0.1504	0.03740
2.00	1.0451	0.3440	0.1166	2.80	0.6007	0.1471	0.03633
2.02	1.0325	0.3371	0.1132	2.82	0.5915	0.1439	0.03530
2.04	1.0199	0.3303	0.1099	2.84	0.5824	0.1408	0.03429
2.06	1.0074	0.3236	0.1067	2.86	0.5733	0.1377	0.03332
2.08	0.9950	0.3170	0.1036	2.88	0.5644	0.1347	0.03237
2.10	0.9826	0.3105	0.1006	2.90	0.5556	0.1317	0.03144
2.12	0.9703	0.3042	0.09771	2.92	0.5469	0.1288	0.03056
2.14	0.9580	0.2979	0.09489	2.94	0.5383	0.1260	0.02969
2.16	0.9459	0.2918	0.09215	2.96	0.5298	0.1232	0.02885
2.18	0.9338	0.2858	0.08949	2.98	0.5214	0.1205	0.02802

(ω/T)	C	(H^0/T)	$-\frac{(F^0 - E_0^0)}{T}$	(ω/T)	C	(H^0/T)	$-\frac{(F^0 - E_0^0)}{T}$
3.00	0.5131	0.1178	0.02722	6.3	0.0195	0.00216	0.000230
3.05	0.4927	0.1114	0.02533	6.4	0.0174	0.00190	0.000207
3.10	0.4730	0.1053	0.02356	6.5	0.0156	0.00167	0.000180
3.15	0.4538	0.0995	0.02193	6.6	0.0139	0.00147	0.000156
3.20	0.4353	0.0940	0.02041	6.7	0.0124	0.00130	0.000135
3.25	0.4174	0.0888	0.01899	6.8	0.0111	0.00114	0.000117
3.30	0.4001	0.0839	0.01767	6.9	0.00990	0.001002	0.0001013
3.35	0.3833	0.0792	0.01644	7.0	0.00883	0.000880	0.0000877
3.40	0.3672	0.0748	0.01530	7.1	0.00787	0.000774	0.0000760
3.45	0.3515	0.0707	0.01423	7.2	0.00701	0.000680	0.0000659
3.50	0.3365	0.0667	0.01325	7.3	0.00625	0.000597	0.0000571
3.55	0.3219	0.0630	0.01233	7.4	0.00556	0.000525	0.0000495
3.60	0.3070	0.0594	0.01148	7.5	0.00495	0.000461	0.0000429
3.65	0.2944	0.0560	0.01068	7.6	0.00441	0.000408	0.0000371
3.70	0.2814	0.0528	0.00994	7.7	0.00392	0.000353	0.0000322
3.75	0.2689	0.0498	0.00925	7.8	0.00346	0.0003119	0.0000279
3.80	0.2569	0.0470	0.00861	7.9	0.00310	0.0002738	0.0000242
3.85	0.2453	0.0443	0.00801	8.0	0.00275	0.0002402	0.0000210
3.90	0.2342	0.0418	0.00746	8.1	0.00245	0.0002108	0.0000182
3.95	0.2235	0.0394	0.00694	8.2	0.00217	0.0001849	0.0000157
4.00	0.2133	0.0371	0.00646	8.3	0.00193	0.0001622	0.0000136
4.1	0.1940	0.0330	0.00560	8.4	0.00171	0.0001422	0.0000118
4.2	0.1763	0.0292	0.00485	8.5	0.00152	0.0001247	0.0000102
4.3	0.1600	0.0259	0.00420	8.6	0.00135	0.0001093	0.0000089
4.4	0.1451	0.0230	0.00364	8.7	0.00119	0.0000958	0.0000077
4.5	0.1314	0.0204	0.00315	8.8	0.00106	0.0000840	0.0000067
4.6	0.1190	0.0180	0.00273	8.9	0.000939	0.0000736	0.0000058
4.7	0.1076	0.0160	0.00237	9.0	0.000832	0.0000645	0.0000050
4.8	0.0972	0.0141	0.00205	9.1	0.000737	0.0000565	0.0000043
4.9	0.0877	0.0125	0.00178	9.2	0.000653	0.0000495	0.0000037
5.0	0.0792	0.01104	0.00154	9.3	0.000578	0.0000434	0.0000032
5.1	0.0713	0.00976	0.001335	9.4	0.000512	0.0000380	0.0000028
5.2	0.0643	0.00862	0.001157	9.5	0.000454	0.0000332	0.0000024
5.3	0.0578	0.00762	0.001002	9.6	0.000401	0.0000291	0.0000021
5.4	0.0520	0.00672	0.000869	9.7	0.000354	0.0000255	0.0000018
5.5	0.0468	0.00593	0.000753	9.8	0.000314	0.0000223	0.0000016
5.6	0.0420	0.00524	0.000652	9.9	0.000277	0.0000196	0.0000014
5.7	0.0377	0.00462	0.000565	10.0	0.000245	0.0000171	0.0000012
5.8	0.0339	0.00407	0.000490				
5.9	0.0303	0.00359	0.000425				
6.0	0.0272	0.00316	0.000367				
6.1	0.0243	0.00279	0.000318				
6.2	0.0218	0.00245	0.000276				

れる必要はない。斯くして得られたエントロピーは第三法則エントロピー、或は假想エントロピー (virtual entropy) と呼ぶ事が出来る。之に對して絶対エントロピー (absolute entropy) は $R \ln g_0$ だけ上記のものより大きいのである (但し g_0 は核スピン重價である)。實際に我々が用ひるエントロピーは前者の假想エントロピーである。同位元素の影響に就ては、特に重水素を取扱ふ場合や非常に精密な計算を要する場合を除いては、之も亦無視出来るのである。

廻轉運動による分子の遠心歪曲 (centrifugal distortion)⁴⁵⁾ 及び廻轉と振動の兩者の角運動量の配結⁴⁶⁾ の影響に對する補正は殆ど必要が無い位小である。又振動状態に作る慣性能率の變化に對する補正は實驗數値が不充分的爲通常行はれてゐない。

上記の諸効果は殆ど之等による熱力學的函數の補正を必要としないものである。

然しながら、茲に最も良く考へなければならぬ因子は振動を調和振動状態と假定した事に對する吟味の必要の有無である。實際の振動水準は等距離とは考へられず、解離限界に近づくに従つて收斂する。二原子分子に就ては相當詳細に研究されてゐるから、此の効果も計算の内にに入れて考へられてゐる。然しながら多原子分子になると、此の影響が殆ど考へられてゐない。此の影響の補正に對しては數學的方法⁴⁷⁾ のみが進歩して實際に必要とされる數値は、多原子分子の場合は殆ど無い状態である。故に低温度の場合は斯る影響は無視出来るが、高温の場合には嚴密に云ふと、振動状態の熱力學的函數に對する寄與の正確度は上記の影響の爲に稍々低下すると考へられる。

尙其他振動状態の寄與に影響する因子は共鳴が起る事である。或る場合には振動水準の互に隣接したもの同志が相互作用を起し、前記(3)の理論から推知出来る水準位置より少しづれる場合が可能であらう事は想像に難くない。之に對する影響は實測の振動水準が與へられれば算出出来るのであるが、實際問題としては振動状態の寄與に對しては可なり小さい因子であらうと考へられる。例へば二酸化炭素の場合に於ても此の現象が考へられてゐるが、振動状態の補正を行ふには未だ實驗結果が整備されてゐない。

之を要すに振動状態の寄與を計算するに當つて非常なる精密度を必要とする場合は兎も角、一般の多原子分子に就いては上記の諸因子を無視しても何ら實算上には影響が無いと考へられる。

(5) 非剛體分子

今分子が CH_3 等の原子團(或は基)を含んで、其等の原子團が分子内結鎖の廻りを相當大きな振幅で廻轉したり振動したりしてゐる場合を考へる時、問題は一層複雑である。簡単なエタンの場合を考へても上記の熱力學的函數のみでは不充分である。分子内の炭素結鎖の廻りの原子團の振れの運動を妨碍する力が非常に大きい場合には、此の運動は見掛上振動として取扱つて充分であり、若し分子内の振れの運動が全然妨碍を受けない場合(自由内部廻轉)には此の運動は Eidingoff 及び Aston⁴⁸⁾ 或は Kassel^{50,51)} によつて行はれた方法で古典的な廻轉として處理出来る。然しながら一般に斯る力は兩者の中間的なものである。Pitzer⁴⁹⁾ は此等の場合に就き考察を行ひ實際の計算に都合の良い數値を表示してゐる。此の點に關しては尙 Crawford⁵²⁾ は種々の炭化水素に就て可なり廣い範圍に精密な處理を行つてゐる。例へば CH_3 基のある分子ではデメチルエーテル、プロピレン、テトラメチルメタン、メチルアルコール等に就て理論的に考察を行つてゐる。Crawford の誘導した熱力學的函數は下記の如くである。

振動する二つ或は二つ以上の原子團(或は基)の寄與は加算的であり、振動運動の寄與に於て

共に相當する部分に置換へる事が出来る。其々の原子團に對しての寄與は次の諸式によつて表はされる。

$$S = R[\ln G + (K/G)] \quad (26)$$

$$(F/T) = -R(\ln G + Y_0) \quad (27)$$

$$(H/T) = R[(K/G) - Y_0] \quad (28)$$

$$C = R[(J/G) - (K/G)^2] \quad (29)$$

茲に

$$G = (Q^4 G_R + G_V), \quad K = (Q^4 K_R + K_V), \quad J = (Q^4 J_R + J_V) \quad (30)$$

であり、括弧の中の記號は、

$$G_V = \sum_V \exp(-Y_V); \quad G_R = \sum_R \exp(-Q Y_R) \quad (31)$$

$$K_V = \sum_V Y_V \exp(-Y_V); \quad K_R = \sum_R Q Y_R \exp(-Q Y_R) \quad (32)$$

$$J_V = \sum_V Y_V^2 \exp(-Y_V); \quad J_R = \sum_R Q^2 Y_R^2 \exp(-Q Y_R) \quad (33)$$

にて示され、 Y_r 及び Q は次式にて表される。

$$Y_r = (m^2 h^2 / 32 \pi^2 D Q R T) a_r \quad (34)$$

$$Q = 1 - D[(\lambda_A^2/A) + (\lambda_B^2/B) + (\lambda_C^2/C)] \quad (35)$$

茲に A, B, C は分子の全體の(原子團を含む)主軸慣性能率、 D は對稱原子團の軸に就ての慣性能率、 $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$ は原子團の軸と主軸との間の角の餘弦、 m は原子團の障礙ポテンシャルに於ける谷(最小値)の數、 V (37 式に於ける) は原子團の障礙ポテンシャルに於ける谷の深さ(カロリー)、 a_r は下式の固有値 (Eigenvalue) である。(34) 及び (35) 式に於ける R, D, A, B, C は C. G. S 單位とする (R の説明は後述)。

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + (a_r + 2\theta \cos 2x) \psi = 0 \quad (36)$$

茲に

$$\theta = (8\pi^2 D Q / h^2 m^2) V \quad (37)$$

とする。

θ の函數としての a_r は第八表の如くである。

第八表に於て一部は Ince⁵⁰⁾ の研究より引用し、他は Wilson⁵⁴⁾ によつて $a_r = r^2 + \frac{1}{2} \theta / (r^2 - 1)$ から求められたものである。アンダーラインの箇所は V から R 水準に變化するものに都合の良い場所を示したものである(尚後述)。

R 及び V に就ての總和(31~33式)は次の物理的意味を持つてゐる。分子内の振れの運動は低いエネルギー水準に於ては振動となり、高いエネルギー水準に對しては廻轉の性質を持つたものである。此の場合エネルギー水準の總和をとるに當つて、水準は下記の二つの種類に分けられる。即ち低いエネルギー水準である振動水準 V と高いエネルギー水準である廻轉水準 R とに分けられる。第八表に於けるアンダーラインの箇所は此の R と V との限界を示したものである。

分子全體の廻轉運動の寄與を計算するに當つて對稱數が問題であるが、之は通常剛體分子に對する對稱數であつて、例へば CH_3OH (COH は彎曲してゐる) に對しては $\sigma=1$ である。廻轉原子團の對稱は次の如くして容易に説明する事が出来る。即ち m を原子團の對稱數とすれ

第八表 種々なる θ と n の値に對する a_n の値

$\theta=0$	1	2	3	4	5	6
0.0000	-0.4551	-1.5140	2.8344	-4.2805	-5.8000	-7.3688
4.0000	3.9170	3.6722	3.2769	2.7469	2.0995	1.3518
4.0000	4.3713	5.1727	6.0452	6.8291	7.4491	7.8701
16.000	16.033	16.123	16.273	16.452	16.648	16.845
16.000	16.034	16.141	16.339	16.650	17.097	17.689
36.000	36.014	36.057	36.129	36.229	36.359	36.517
36.000	36.014	36.057	36.129	36.230	36.361	36.523
$\theta=7$	8	9	10	12	14	16
-8.9737	-10.007	-12.262	-13.937	-17.332	-20.776	-24.250
0.5175	-0.3894	-1.3588	-2.3822	-4.5635	-6.8907	-9.3341
8.0866	8.1152	7.9828	7.7174	6.8787	5.7363	4.3712
17.027	17.182	17.381	17.381	17.395	17.207	16.819
18.417	19.253	20.161	21.105	22.972	24.651	26.009
36.704	36.917	37.157	37.420	38.006	38.648	39.315
36.715	36.94	37.21	37.51	38.24	39.16	40.22
$\theta=18$	20	24	28	32	36	40
-27.773	-31.313	-38.459	-45.673	-52.942	-60.256	-67.606
-11.873	-14.491	-19.923	-25.562	-31.365	-37.303	-43.352
2.8321	1.1543	-2.5398	-6.5881	-10.914	-15.467	-20.208
16.242	15.404	13.553	11.121	8.2947	5.1467	1.7300
26.988	27.595	27.885	27.283	26.062	24.379	22.325
39.972	40.590	41.606	42.225	42.394	42.118	41.433
40.93	42.1					

ば、 a_n の水準のみに就て、即ち Ince²⁰⁾の表の n の偶数を有する a_n 及び b_n に就て總和を求める事によつて説明出来る。第八表は之等の水準のみを含んでゐる。

若し $Q \rightarrow 1$ ならば、上記の諸式は Pitzer によつて與へられたものと同一の結果となる。若し Q が小であるならば、Crawford の論文に於ける近似式を用ふる必要があり、(26)~(29)式は直ちに適用出来ない。

上述に於て障壁ポテンシアルは、下記の式で表されるものである事を假定してゐる事を特記して此項を終る。

$$\frac{1}{2}V(1 - \cos ma) \dots\dots\dots (38)$$

茲に a は廻轉原子間の角度、 m は障壁ポテンシアルに於ける最小値の数、 V は此の最小値の深さである。

(6) 論議及び總括

熱力學的函數の計算に當つて最も難しい事は、計算に必要な數値を集める事と其等の數値の解釋である。Partition function (分配函數或は狀態和)の並進運動の部分は分子量さへ解れば容易に求められる。廻轉運動の部分は主軸慣性性能率が解つて居れば求まる。慣性性能率の數値は、二原子分子例へば簡單な水素化物(水、硫化水素、アムモニア、メタン等)を除いては分光學的

測定からは、直接には求まらない。然しながら電子廻折法による研究⁶⁵⁾によつて多くの分子の構造が判明してゐるから、其から慣性能率を相當の正確度を以つて算出出来る。電子廻折の研究結果から慣性能率を知る以外には有機化学から得られる構造の知識や相対原子半径⁶⁶⁾の表から得られる原子間距離からも之を求める事が出来る。

廻轉運動の熱力學的函数には主軸慣性能率の積 ABC が必要であるから、下記の如く示される。

$$ABC = \begin{vmatrix} I_{xx} - I_{xy} - I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} - I_{yz} \\ -I_{xz} - I_{yz} & I_{zz} \end{vmatrix} \dots\dots\dots (39)$$

但し $I_{xx} = \sum m_i (y_i^2 + z_i^2)$, $I_{xy} = \sum m_i x_i y_i$ 等である。茲に m_i は i 番目の原子の質量, x_i, y_i, z_i は分子の重心が原点と交はる様なカーテン座標系に於ける其等の座標である。

熱力學的函数を計算するに當つて、若し分子が内部廻轉を起したり或は振れの自由度を持つてゐる場合には、此の廻轉を障碍するポテンシャル障壁を何等かの形で知る必要がある。現今迄の處此の障壁を計算する理論的方法が無いのである。然しながら此の方面に對する研究は、各國に於て盛んに行はれつゝあり、近い將來に於て満足なる發展を遂げるものと思はれる。現在行はれつゝある内部廻轉に於ける障碍ポテンシャルの決定は次の如くする。ポテンシャルの障壁は適當な最小値(谷)の數を持つた簡単な餘弦型であると假定し、ポテンシャルの谷の數は分子の對稱から判るから、問題にするのは障壁の高さのみであると考へて、第三法則エントロピー或は瓦斯の比熱の測定値と統計力學的に出された其等との差を同一溫度について求める事によつて之が定められてゐる。然しながら或る場合(例へばメチルアルコール)には分光學的研究によつて此の障壁の高さが求められぬでもないと考へられる。第九表は此の内部廻轉に於けるポテンシャル障壁の高さに就て二、三の例を示したものである。

第九表
ポテンシャル障壁の高さ

物 質	障壁の高さ Calories
エタノール	2750
プロパン	~3300
プロピレン	~2100
ネオペンタン	~4200
メチルアルコール	~3000(?)
メチルアミン	~3000
デメチルアセチレン	<500
アセトン	~1000

振動周波數 熱力學的函数の計算に當つて振動周波數を求める事は一番難しい問題である。基準振動數は赤外吸収スペクトル及びラマンスペクトルに現はれる。通常其等のスペクトルは凡ての基準振動數を示與しない場合が多い。即ちスペクトル中に基準振動でない振動數が含まれてゐる場合や二重或は三重に縮退してゐる場合がある。(例へば二酸化炭素の彎曲振動は二重縮退を起してゐる) ラマンに於ては偏光を測定する事が出来るから構造決定上便利があり、分子の對稱性の有無を認定する事が出来る赤外吸収の測定に於ては分子の廻轉振動數を知る事が出来るが、斯るスペクトル線を觀測するには非常に性能の良い装置が必要である。最近種々の炭化水素の重水素置換體がつくられてゐるが、重水素の重さの増加によつてスペクトル線が偏倚する。斯る事實を利用して不可能であつたスペクトル線の解釋も可能となる場合が少なくない。又相似的な分子のスペクトル線の比較も重要である。

次に小振動の簡單な理論⁶⁷⁾によつて、分子の振動を數學的に解析する事が出来る事は特にスペクトルに現はれない振動がある場合には有効である。振動數を測定によらずに求める方法は、先づ分子内結鎖のエネルギー常數或は力の常數を知る必要がある。即ち多くの炭化水素分

子に共通するエネルギー因子を決定する事であり、方法は古典的ではあるが實際問題に當つて必要な一つの方法である。次に重要な事柄は分子の對稱を利用する事⁽⁵⁷⁾である。之は此の問題を獨立した部分として取扱ふ事が出来る。尙最近は簡単な型から出来てゐる分子のエネルギー因子を其の分子から出来上つてゐる大きな分子のエネルギー因子の一部に當籤める事が出来る⁽⁵⁸⁾と云ふ試みがあるが、稍々數學的困難がある事は否定出来ない。

力の常數 (force constant) を選擇するに當つては單に形式的に處理する事は不都合である。屢々振動數よりも小さい力の常數を用ひる事が有り、其の力の常數を適當なパラメーターとして取扱ふ事が出来る。其の結果實驗事實と非常に良く一致し、又實測出来ぬ振動數を見出すのに役立つ便利がある。力の常數の決定には上記の重水素置換體の振動數を使用する事も必要である。

斯くして力の常數が決定されたならば、一つの分子の力の常數を他の相似た分子に適用する事が出来る。例へばメチル基に於ける C—H 結合の伸張及び屈曲に對する力の常數が判つてゐれば之を他のメチル基のある分子に應用する事が出来る。力の常數の系統的な研究は非常に重要であり、現在に於ても斯る研究は着々行はれて普遍化されつゝある。近き將來に於て熱力學的函數の計算には斯る力の常數を以つて可なりの正確さで處理出来る様になるであらう。

最後に此の項を終るに當つて熱力學的函數の計算に就ての代表的文獻を第十表に掲げて參考に供したいと思ふ。

第十表 熱力學的函數の計算に就いての現今迄の代表的文獻

二 原 子 分 子	
物 質	著 者 及 び 文 獻
空 氣	E. Justi: <i>Ann. Physik</i> 29, 302 (1937). E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
Br ₂	G. M. Murphy: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 637 (1937). G. Schoulz: <i>Bull. sci. acad. roy. Belg.</i> 21, 396 (1935). W. G. Brown: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 54, 2394 (1932). A. R. Gordon 及 C. Barnes: <i>J. Chem. Phys.</i> 1, 692 (1933). H. M. Spencer 及 J. L. Justice: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 56, 2311 (1934). H. C. Urey 及 L. J. Greiff: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57, 321 (1935).
C ₂	A. R. Gordon: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 350 (1937).
D ₂	K. Clusius 及 E. Bartholome: <i>Z. physik. Chem. B</i> 30, 258 (1935). E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938). G. M. Murphy: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 637 (1937). H. C. Urey 及 L. J. Greiff: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57, 321 (1935).
DBr	H. L. Johnston 及 E. A. Long: <i>J. Chem. Phys.</i> 2, 389 (1934).
DCI	G. M. Murphy: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 637 (1937). G. M. Murphy: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 637 (1937). H. C. Urey 及 D. Rittenberg: <i>J. Chem. Phys.</i> 1, 137 (1933).

- DI
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
H. C. Urey 及 D. Rittenberg: *J. Chem. Phys.* 1, 137 (1933).
- Cl₂
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
W. F. Giaque 及 T. M. Powell: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1970 (1939).
G. Schouls: *Bull. sci. acad. roy. Belg.* 21, 396 (1935).
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
M. Trautz 及 H. Adler: *Z. Physik.* 89, 1, 15 (1934).
W. F. Giaque 及 R. Overstreet: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1731 (1932).
H. C. Urey 及 L. J. Greiff: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 321 (1935).
- CO
F. A. F. Schmidt: *Forsch. Gebiete Ingenieurw. B* 8, 90 (1937).
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
J. O. Clayton 及 W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2610 (1932).
J. O. Clayton 及 W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 5071 (1933).
L. S. Kassel: *J. Chem. Phys.* 1, 576 (1933).
H. L. Johnston 及 C. O. Davis: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 271 (1934).
H. M. Spencer 及 J. L. Justice: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2311 (1934).
H. C. Urey 及 L. J. Greiff: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 321 (1935).
- F₂
C. S. Garner 及 D. M. Vest: *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2738 (1937).
G. M. Murphy 及 J. E. Vance: *J. Chem. Phys.* 7, 806 (1939).
- H₂
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie, und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
F. A. F. Schmidt: *Forsch. Gebiete Ingenieurw. B* 8, 90 (1937).
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
H. Beutler: *Z. Physik.* 59, 581 (1928).
D. M. Dennison: *Proc. Roy. Soc. (London) A* 115, 463 (1927).
W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 52, 4816 (1930).
A. R. Gordon 及 C. Barnes: *J. Phys. Chem.* 36, 1143 (1932).
C. O. Davis 及 H. L. Johnston: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1045 (1934).
H. M. Spencer 及 J. L. Justice: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2311 (1934).
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
- HBr
HCl
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie, und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
W. F. Giaque 及 R. Overstreet: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1731 (1932).
W. F. Giaque 及 R. Wiebe: *J. Am. Chem. Soc.* 50, 101 (1928).
H. M. Spencer 及 J. L. Justice: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2311 (1934).
H. C. Urey 及 L. J. Greiff: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 321 (1935).
- HD
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).

- H. C. Urey 及 L. J. Greiff: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 321 (1935).
 H. L. Johnston 及 E. A. Long: *J. Chem. Phys.* 2, 389 (1934).
 G. M. Murphy 及 J. E. Vance: *J. Chem. Phys.* 7, 806 (1939).
 G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
 G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 4, 344 (1936).
 W. F. Giaque 及 R. Wiebe: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1441 (1929).
 G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
 G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 4, 344 (1936).
 G. Schouls: *Bull. sci. acad. roy. Belg.* 21, 396 (1935).
 G. E. Gibson 及 W. Heitler: *Z. Physik.* 49, 465 (1928).
 W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 53, 507 (1931).
 J. McMorris 及 D. M. Yost: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2247 (1932).
 A. R. Gordon: *J. Chem. Phys.* 4, 100 (1936).
 A. R. Gordon: *J. Chem. Phys.* 4, 100 (1936).
 A. R. Gordon: *J. Chem. Phys.* 4, 100 (1936).
 W. F. Giaque 及 J. O. Clayton: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4875 (1933).
 H. L. Johnston 及 C. O. Davis: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 271 (1934).
 H. M. Spencer 及 J. L. Justice: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2311 (1934).
 H. C. Urey 及 L. J. Greiff: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 321 (1935).
 F. A. F. Schmidt: *Forsch. Gebiete Ingenieurw.* B8, 90 (1937).
 G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
 M. Trautz 及 H. Adler: *Z. Physik.* 89, 1, 15 (1934).
 H. Zeise: *Z. Elektrochem.* 42, 785 (1936).
 F. A. F. Schmidt: *Forsch. Gebiete Ingenieurw.* B8, 90 (1937).
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
 H. L. Johnston 及 W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 3194 (1929).
 H. L. Johnston 及 A. T. Chapman: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 153 (1933).
 E. E. Witmer: *J. Am. Chem. Soc.* 53, 2229 (1934).
 W. F. Giaque 及 J. O. Clayton: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4875 (1933).
 F. A. F. Schmidt: *Forsch. Gebiete Ingenieurw.* B8, 90 (1937).
 G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
 M. Trautz 及 H. Adler: *Z. Physik.* 89, 1, 15 (1934).
 H. L. Johnston 及 M. K. Walker: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 172 (1933).
 H. L. Johnston 及 M. K. Walker: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 187 (1933).
 H. M. Spencer 及 J. L. Justice: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2311 (1934).
 B. Lewis 及 G. Von Elbe: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 511 (1933).
 B. Lewis 及 G. Von Elbe: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1399 (1935).
 H. L. Johnston 及 M. K. Walker: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 682 (1935).

OH	H. C. Urey 及 L. J. Greiff: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57 , 321 (1935).
	E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
P ₂	H. L. Johnston 及 D. H. Dawson: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 55 , 2744 (1933).
	I. N. Godnev 及 A. Sverdlin: <i>J. Phys. Chem. (U. S. S. R.)</i> 8 , 904 (1936).
S ₂	A. V. Avderva: <i>J. Chem. Ind. (U. S. S. R.)</i> 14 , 1688 (1937).
	I. N. Godnev: <i>Physik. Z. Sowjetunion</i> 7 , 442 (1935).
SO	C. W. Montgomery 及 L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 2 , 417 (1934).
	P. C. Cross: <i>J. Chem. Phys.</i> 3 , 168 (1935).
	C. W. Montgomery 及 L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 2 , 417 (1934).

他の無機物質

AsCl ₃	D. M. Yost: <i>Proc. Indian Acad. Sci.</i> 8A , 333 (1938).
AsF ₃	D. M. Yost: <i>Proc. Indian Acad. Sci.</i> 8A , 333 (1938).
B ₃ N ₃ Il ₆	B. L. Crawford, JR. 及 J. T. Edsall: <i>J. Chem. Phys.</i> 7 , 223 (1939).
CBr ₄	D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6 , 25, 108, 341 (1938).
CCl ₄	R. C. Lord, JR. 及 E. R. Blanchard: <i>J. Chem. Phys.</i> 4 , 707 (1936).
	D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6 , 25, 108, 341 (1938).
	D. M. Yost: <i>Proc. Indian Acad. Sci.</i> 8A , 333 (1938).
	E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
CF ₄	D. M. Yost: <i>Proc. Indian Acad. Sci.</i> 8A , 333 (1938).
	E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
CF ₂ Cl ₂	E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
C ₂ N ₂	E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
	E. J. Burcik 及 D. M. Yost: <i>J. Chem. Phys.</i> 7 , 1114 (1939).
	F. Stitt: <i>J. Chem. Phys.</i> 7 , 1115 (1939).
	R. A. Rührwein 及 W. F. Giauque: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 61 , 2940 (1939).
	D. P. Stevenson: <i>J. Chem. Phys.</i> 7 , 171 (1939).
CNBr	D. P. Stevenson: <i>J. Chem. Phys.</i> 7 , 171 (1939).
CNCl	D. P. Stevenson: <i>J. Chem. Phys.</i> 7 , 171 (1939).
CNI	D. P. Stevenson: <i>J. Chem. Phys.</i> 7 , 171 (1939).
CO ₂	A. R. Gordon 及 C. Barnes: <i>J. Phys. Chem.</i> 36 , 1143 (1932).
	A. R. Gordon: <i>J. Chem. Phys.</i> 1 , 308 (1933).
	L. S. Kassel: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 56 , 1838 (1934).
	H. C. Urey 及 L. J. Greiff: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57 , 321 (1935).
	W. F. Giauque 及 C. J. Egan: <i>J. Chem. Phys.</i> 5 , 45 (1937).
	F. A. F. Schmidt: <i>Forsch. Gebiete Ingenieurw.</i> B8 , 90 (1937).
	G. M. Murphy: <i>J. Chem. Phys.</i> 5 , 637 (1937).
	E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer</i>

- Gas*. J. Springer, Berlin (1938).
- COCl₂ D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: *J. Chem. Phys.* 6, 25, 108, 341 (1938).
- CO₂ J. D. Kemp 及 W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 59, 79 (1937).
A. V. Avderva: *J. Chem. Ind. (U. S. S. R.)* 14, 1688 (1937).
P. C. Cross: *J. Chem. Phys.* 3, 825 (1935).
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gas*. J. Springer, Berlin (1938).
- CS₂ O. L. I. Brown 及 G. G. Manor: *J. Am. Chem. Soc.* 59, 500 (1937).
A. V. Avderva: *J. Chem. Ind. (U. S. S. R.)* 14, 1688 (1937).
P. C. Cross: *J. Chem. Phys.* 3, 825 (1935).
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gas*. J. Springer, Berlin (1938).
- Cl W. F. Giaque 及 R. Overstreet: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1731 (1932).
- ClO₂ H. C. Urey 及 L. J. Greiff: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 321 (1935).
- Cu 蒸氣 K. K. Kelley: *U. S. Bur. Mines, Repts. Investigations* No. 3341 (1937).
- D H. L. Johnston 及 E. A. Long: *J. Chem. Phys.* 2, 389 (1934).
H. L. Johnston 及 E. A. Long: *J. Chem. Phys.* 2, 710 (1934).
- D₂O T. Jones 及 A. Sherman: *J. Chem. Phys.* 5, 375 (1937).
F. A. F. Schmidt: *Forsch. Gebiete Ingenieurw.* B8, 90 (1937).
E. A. Long 及 J. D. Kemp: *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1829 (1936).
- HDO B. Topley 及 H. Eyring: *J. Chem. Phys.* 2, 217 (1934).
R. H. Crist 及 G. A. Dalin: *J. Chem. Phys.* 2, 442 (1934).
R. H. Crist 及 G. A. Dalin: *J. Chem. Phys.* 2, 548 (1934).
R. H. Crist 及 G. A. Dalin: *J. Chem. Phys.* 2, 735 (1934).
- D₂S T. Jones 及 A. Sherman: *J. Chem. Phys.* 5, 375 (1937).
- Fe 蒸氣 K. K. Kelley: *U. S. Bur. Mines, Repts. Investigations* No. 3341 (1937).
- H W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 52, 4816 (1930).
- HCl R. M. Badger 及 S.-C. Woo: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3523 (1932).
W. M. D. Bryant: *Ind. Eng. Chem.* 25, 820 (1933).
A. R. Gordon: *J. Chem. Phys.* 5, 30 (1937).
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gas*. J. Springer, Berlin (1938).
- H₂S W. F. Giaque 及 R. A. Ruehrwein: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2626 (1939).
P. C. Cross: *J. Chem. Phys.* 3, 168 (1935).
K. Clusius 及 A. Frank: *Z. Physik. Chem.* B34, 420 (1936).
G. M. Murphy: *J. Chem. Phys.* 5, 637 (1937).
A. V. Avderva: *J. Chem. Ind. (U. S. S. R.)* 14, 1688 (1937).
K. Clusius 及 A. Frank: *Naturwissenschaften* 24, 62 (1936).
E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gas*. J. Springer, Berlin (1938).
- HDS T. Jones 及 A. Sherman: *J. Chem. Phys.* 5, 375 (1937).
T. Jones 及 A. Sherman: *J. Chem. Phys.* 5, 375 (1937).

有機化合物

- | | |
|--|--|
| CH ₄ | <p>A. Frank 及 K. Clusius: <i>Z. Physik. Chem.</i> B36, 291 (1937).</p> <p>E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i>. J. Springer, Berlin (1938).</p> <p>F. A. E. Schmidt: <i>Forsch. Gebiete Ingenieurw.</i> 18, 90 (1937).</p> <p>A. W. Mane: <i>Ann. Physik.</i> 30, 555 (1937).</p> <p>L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 276 (1936).</p> <p>L. S. Kassel: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 55, 1351 (1933).</p> <p>R. D. Vold: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57, 1192 (1935).</p> <p>T. E. Sterne: <i>Phys. Rev.</i> 42, 556 (1932).</p> |
| CH ₃ D, etc. | <p>A. W. Maue: <i>Ann. Physik.</i> 39, 555 (1937).</p> |
| CH ₃ Br | <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> |
| CH ₃ Cl | <p>C. J. Egan 及 J. D. Kemp: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 60, 2097 (1938).</p> <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> <p>E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i>. J. Springer, Berlin (1938).</p> <p>R. D. Vold: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57, 1192 (1935).</p> |
| CH ₃ NH ₂ | <p>J. G. Aston, C. W. Siller 及 G. H. Messerly: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 59, 1743 (1937).</p> |
| CH ₃ OH | <p>L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 439 (1936).</p> <p>J. O. Halford 及 B. Pecherer: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 571 (1938).</p> |
| CH ₃ Br ₂ | <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> |
| CH ₂ Cl ₂ | <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> <p>E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i>. J. Springer, Berlin (1938).</p> <p>R. D. Vold: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57, 1192 (1935).</p> |
| CHBr ₃ | <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> |
| CHCl ₃ | <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> <p>E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i>. J. Springer, Berlin (1938).</p> <p>R. D. Vold: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 57, 1192 (1935).</p> |
| CH ₂ O | <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> |
| CHOOH | <p>D. P. Stevenson 及 J. V. Beach: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 25, 108, 341 (1938).</p> |
| C ₂ H ₂ | <p>E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase</i>. J. Springer, Berlin (1938).</p> <p>A. R. Gordon: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 219 (1938).</p> <p>L. S. Kassel: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 55, 1351 (1933).</p> |
| C ₂ HD, C ₂ D ₂ | <p>A. R. Gordon: <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 219 (1938).</p> <p>G. Glockler 及 C. E. Morrell: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 15 (1936).</p> |
| C ₂ H ₄ | <p>K. S. Pitzer: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 473 (1937).</p> <p>C. J. Egan 及 J. D. Kemp: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 59, 1264 (1937).</p> <p>L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 435 (1936).</p> |

C_2H_6 C_2H_5OH $(CH_3)_2CO$ $(CH_3)_2NH$

アレン

プロピレン

シクロプロパン

プロパン

イソプロピル
アルコール

ブタン

- E. Teller 及 B. Torpley: *J. Chem. Soc.* 1935, 885.
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
 L. S. Kassel: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1351 (1933).
 H. A. Smith 及 W. E. Vaughan: *J. Chem. Phys.* 3, 341 (1934).
 J. D. Kemp 及 K. S. Pitzer: *J. Am. Chem. Soc.* 59, 276 (1937).
 K. S. Pitzer: *J. Chem. Phys.* 5, 473 (1937).
 E. Teller 及 B. Topley: *J. Chem. Soc.* 1935, 885.
 L. S. Kassel: *J. Chem. Phys.* 4, 276 (1936).
 G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, F. Stitt: *J. Chem. Phys.* 7, 239 (1939).
 K. Schäfer: *Z. Physik. Chem.* B40, 357 (1938).
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
 E. B. Wilson, Jr.: *J. Chem. Phys.* 6, 740 (1938).
 H. A. Smith 及 W. E. Vaughan: *J. Chem. Phys.* 3, 341 (1934).
 S. C. Schumann 及 J. G. Aston: *J. Chem. Phys.* 6, 480 (1938).
 S. C. Schumann 及 J. G. Aston: *J. Chem. Phys.* 6, 485 (1938).
 J. G. Aston, M. L. Eidinoff 及 W. S. Forster: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1539 (1939).
 J. W. Linnett 及 W. I. Avery: *J. Chem. Phys.* 6, 686 (1938).
 K. S. Pitzer: *J. Chem. Phys.* 5, 473 (1937).
 T. M. Powell 及 W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2366 (1939).
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
 B. L. Crawford, Jr., G. B. Kistiakowsky, W. W. Rice, A. J. Wells 及 E. B. Wilson, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2981 (1939).
 L. S. Kassel: *J. Chem. Phys.* 4, 435 (1936).
 G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher 及 W. W. Ranson: *J. Chem. Phys.* 6, 900 (1938).
 J. W. Linnett: *J. Chem. Phys.* 6, 692 (1938).
 K. S. Pitzer: *J. Chem. Phys.* 5, 473 (1937).
 L. S. Kassel: *J. Chem. Phys.* 4, 435 (1936).
 L. S. Kassel: *J. Chem. Phys.* 4, 276 (1936).
 J. D. Kemp 及 C. J. Egan: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1521 (1938).
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).
 G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher 及 W. W. Ranson: *J. Chem. Phys.* 6, 900 (1938).
 S. C. Schumann 及 J. G. Aston: *J. Chem. Phys.* 6, 485 (1938).
 K. S. Pitzer: *J. Chem. Phys.* 5, 473 (1937).
 L. S. Kassel: *J. Chem. Phys.* 4, 276 (1936).
 E. Justi: *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*. J. Springer, Berlin (1938).

イソブタン	K. S. Pitzer: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 473 (1937). E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissociation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938). L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 276 (1936).
1-ブテン	K. S. Pitzer: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 473 (1937). L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 435 (1936). E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissociation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
2-ブテン	K. S. Pitzer: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 473 (1937). L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 435 (1936). E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissociation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
イソプテン	K. S. Pitzer: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 473 (1937). L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 435 (1936). E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissociation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
ブタジエン	L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 435 (1936).
デメチル アセチレン	B. L. Crawford, Jr. 及 W. W. Rice: <i>J. Chem. Phys.</i> 7, 437 (1939). D. W. Osborne, C. S. Garner 及 D. M. Yost: <i>J. Chem. Phys.</i> 7, 131 (1939).
ネオペンタン	J. G. Aston 及 G. H. Messerly: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 58, 2354 (1936). K. S. Pitzer: <i>J. Chem. Phys.</i> 5, 473 (1937). L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 276 (1936). E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissociation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938).
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 435 (1936).
C_6H_6	E. Justi: <i>Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissociation technischer Gase</i> . J. Springer, Berlin (1938). R. C. Lord, Jr. 及 D. H. Andrews: <i>J. Phys. Chem.</i> 41, 149 (1937). L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 276 (1936).
C_6D_6	R. C. Lord, Jr. 及 D. H. Andrews: <i>J. Phys. Chem.</i> 41, 149 (1937). L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 276 (1936).
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 435 (1936).
石炭酸	D. N. Andreevskii: <i>Org. Chem. Ind. (U.S.S.R.)</i> 3, 564 (1937).
クレゾール	D. N. Andreevskii: <i>Org. Chem. Ind. (U.S.S.R.)</i> 3, 564 (1937).
ベンゼンの メチル誘導体	L. S. Kassel: <i>J. Chem. Phys.</i> 4, 276 (1936).
環状炭化水素	M. L. Huggins: <i>J. Chem. Phys.</i> 8, 181 (1940).

第十表は昭和 15 年迄に於ける熱力學的函数の代表的な研究の文獻で、昭和 11 年迄の研究に就ては Kassel と Zeise の論文より採用し、他は Wilson の蒐集によるものである。

(昭和十六年六月二十三日物理化学研究室にて)

本文中の引用文献

- 1) G. S. Parks 及 H. M. Huffman, *Free Energies of Some Organic Compounds*. Chemical Catalog Co., New York (1932).
- 2) F. D. Rossini, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1424 (1937).
- 3) C. L. Thomas, G. Egloff 及 J. C. Morrill, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1260 (1937).
- 4) M. I. Eldinoff 及 J. G. Aston, *J. Chem. Phys.*, **3**, 379 (1935).
- 5) L. S. Kassel, *J. Chem. Phys.*, **4**, 276, 435 (1936).
- 6) K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **5**, 469, 473, 752 (1937).
- 7) F. D. Rossini, *Chem. Rev.*, **27**, 4 (1940).
- 8) H. I. Curtis, R. W. Curtis 及 C. L. Critchfield, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **22**, 485 (1939).
- 9) H. I. Curtis, C. Moon 及 C. M. Sparks, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **21**, 375 (1938).
- 10) H. I. Curtis, C. Moon 及 C. M. Sparks, *J. Wash. Acad. Sci.*, **29**, 313 (1939).
- 11) F. Wenner, J. L. Thomas, J. L. Cooter 及 F. R. Kotter, *J. Wash. Acad. Sci.*, **29**, 313 (1939).
- 12) L. Hartshorn 及 N. F. Astbury, *Trans. Roy. Soc. (London)* **A 236**, 423 (1937).
- 13) P. Vigoreux, *Natl. Phys. Lab. Collected Researches* **24**, 173 (1938); *Trans. Roy. Soc. (London)*, **A 236**, 133 (1936).
- 14) P. Vigoreux, *Natl. Phys. Lab. Collected Researches*, **24**, 277 (1938).
- 15) G. N. Lewis 及 M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1923).
- 16) F. R. Bichowsky 及 F. D. Rossini, *Thermochemistry of the Chemical Substances*. Reinhold Publishing Corporation, New York (1930).
- 17) P. H. Dewey 及 D. R. Harper, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **21**, 457 (1938).
- 18) R. S. Jessup, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **21**, 475 (1938).
- 19) F. D. Rossini 及 R. S. Jessup, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **21**, 491 (1938).
- 20) F. D. Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **22**, 407 (1939).
- 21) F. D. Rossini, *Bur. Standards J. Research*, **6**, 37 (1931), **7**, 329 (1931).
- 22) F. D. Rossini, *Bur. Standards J. Research*, **12**, 735 (1934).
- 23) F. D. Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **15**, 357 (1935).
- 24) J. W. Knowlton 及 F. D. Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **22**, 415 (1939).
- 25) W. A. Roth 及 H. Pohlke, *Z. Angew. Chem.*, **49**, 618 (1936).
- 26) R. S. Jessup, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **18**, 115 (1937).
- 27) H. Bands 及 G. S. Parks, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3223 (1933).
- 28) F. D. Rossini 及 J. W. Knowlton, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **19**, 249 (1937).
- 29) G. B. Kistiakowsky, H. Romeyn, J. R. Ruhoff, H. A. Smith 及 W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 65 (1935).
- 30) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith 及 W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 876 (1935).
- 31) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith 及 W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 137 (1936).
- 32) M. A. Dolliver, T. I. Gresham, G. B. Kistiakowsky 及 W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 831 (1937).
- 33) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith 及 W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 146 (1936).
- 34) J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky 及 E. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1868 (1939).
- 35) K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **5**, 473 (1937).
- 36) K. S. Pitzer, *Chem. Rev.*, **27**, 39 (1940).
- 37) J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky 及 E. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1868 (1939).
- 38) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1939).
- 39) L. S. Kassel, *Chem. Rev.*, **18**, 276 (1936).
- 40) R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, 2nd ed.

- tion Cambridge University Press, London (1936).
- 41) R. H. Fowler 及 E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*. Cambridge Univ. Press, London (1939).
- 42) J. E. Mager 及 M. G. Mager, *Statistical Mechanics*. John Wiley 及 Sons, Inc, New York (1940).
- 43) H. Zeise, *Z. Elektrochem.*, 39, 758 (1933).
- 44) H. Zeise, *Z. Elektrochem.*, 39, 895 (1933).
- 45) H. Zeise, *Z. Elektrochem.*, 40, 662 (1934).
- 46) H. Zeise, *Z. Elektrochem.*, 40, 885 (1934).
- 47) H. Zeise, *Z. Elektrochem.*, 42, 785 (1936).
- 48) E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 4, 528 (1936).
- 49) E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 7, 948 (1939).
- 50) L. S. Kassel, *J. Chem. Phys.*, 4, 276 (1936).
- 51) L. S. Kassel, *J. Chem. Phys.*, 4, 493 (1936).
- 52) B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.*, 8, 273 (1940).
- 53) E. L. Ince, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 52, 363 (1931).
- 54) E. B. Wilson, *Chem. Rev.*, 27, 31 (1940).
- 55) L. O. Brockway, *Rev. Modern Phys.*, 3, 231 (1936).
- 56) D. M. Dennison, *Rev. Modern Phys.*, 3, 313 (1931).
- 57) J. Rosenthal 及 G. M. Murphy, *Rev. Modern Phys.*, 4, 317 (1936).
- 58) E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 7, 1047 (1939).