

有機化合物のエントロピー 計算の必要

堀 場 信 吉

〔I〕 總 説

メタノールの合成、石炭の液化の工業化等最近の有機化学工業の進歩に伴ひ有機化合物の合成の反應の理論的研究、従つて熱力学研究が極めて重要視されねばならない様になつて來た。

今ある欲する有機化合物を簡單なる物質例へば水素と一酸化炭素より合成し様とする時其の合成が如何なる條件の下に可能であるか又同時に生すべき副反應が如何なる程度に進行するものであるかに就て熱力學的考察は是非行はねばならない處のものである。勿論熱力学の示す結果は平衡状態が完全に達せられた際の結果であつて平衡に達する道程に就ては何等教へる所は無い。従つて觸媒作用の難易等によつて完全なる平衡状態が得られない場合は熱力學的考察の結果は直に實驗結果と比較し得られない事は勿論であるが研究の先づ第一歩として平衡状態の智識を必要とする事は論を俟たない。

今炭素、水素並に酸素よりなる有機化合物の生成に就て一般式として

$$nC + \frac{1}{2}mH_2 + \frac{1}{2}pO_2 = C_nH_mO_p \quad (1)$$

で示すこととする。C_nH_mO_pなる化合物をH₂とCOとから合成し様とす

* 筆者は最近小松教授の紹介によつて徳山海軍燃料廠を見學する機會を得た其の際研究部長河津機關大佐を始め其の他の部員諸君の説明によりサゼッションを得て本問題の緊要なるを感じ此處に紹介を試みたのである。原稿の締切期日切迫の爲め筆者自身の計算を附加する事が出来ず又文献の不完全の點もあるが後日完全を期することとする。

る際でも先づ第一に(1)式で示された反應の化學親和力(極大仕事の量)を知る事が必要である。何れにしても有機化合物の合成に關する熱力學的研究は先づ元素よりの生成の親和力の研究から始めねばならぬ。有機化合物の熱化學的研究は古い問題であつて Berthelot, Thomsen の業績は今に用ひられて吾人の研究を助けてゐる。然し有機化合物の元素より生成の親和力の數値の算出は熱力學第三法則即ちネルンスト熱定理の助けに依つて始めて達せられるものであつて其の計算は實に最近に行はれたものである。而して其の功績は主として G. N. Lewis¹⁾の研究結果に負ふ處が大である。有機化合物生成の親和力の計算は現在はまだ極めて其の端緒に過ぎないがもし學者にして Berthelot や Thomsen の生成熱の研究の様に此の親和力の研究を大成する人があつたならば其の化學の進歩に與ふる効果は嘗つて Berthelot 等の熱化學に與へた功績に譲らない大事業となるであらふ。

(1)式に示す形の反應で實驗的に平衡狀態の測定から其の親和力の計算され得るものは極めて稀れである。蟻酸の場合²⁾の如きはその一例であるが多くの(1)式にネルンストの定理を應用して其の計算を行はねばならぬ。

一般にネルンスト法則を適用して化學親和力を計算するには次の三項を知る必要がある。(1)ある溫度に於ける反應熱。(2)反應に與かる各成分の比熱を溫度の函數として知る事。(3)各成分の化學恒數。此の中第(3)の化學恒數は一原子瓦斯に就ては理論的の計算も出來て正確のものであるが多原子瓦斯に就ては今尙正確なる數値が知られて居ると云ひ難い。且つ低溫に於ける比熱の測定値の缺くる處が多いからネルンストは經驗による簡略式を提出してゐるがこれによる計算は不正確なることは免れ無い。

{124}

(堀場信吉) 有機化合物のエントロピー計算の必要

今ネルンストの熱定理の Planck による擴張即ち絶対温度零度に於ける凝縮系のエントロピーを零とする説を應用して各成分の絶対エントロピーを計算し Gibbs-Helmholtz の式を應用して極大仕事の量を計算し様とする Lewis 一派³⁾の採つた方法は特に吾人が今問題としてゐる有機化合物の熱力學的研究には多大の貢獻する處のあるものである。此處に於て有機化合物のエントロピーの計算がまづ必要となる所以である。

恒壓變化に於ける Gibbs-Helmholtz の式は

$$\Delta\psi_{I-II} = \Delta H_{I-II} - T\Delta S_{I-II} \quad (2)$$

$\Delta\psi_{I-II}$ は I の状態即ち (1) 式の左邊の状態と II の状態即ち (1) 式の右邊の状態との熱力學ポテンシャルの差異換言せばこの作用の極大仕事の量を示すものである。Lewis 一派は $\Delta\psi_{I-II}$ を ΔF_{I-II} と示して自由エネルギーの變化と云ふてゐるか Helmholtz の自由エネルギー $F=U-TS$ の自由エネルギーでなく Gibbs の熱力學ポテンシャル $\psi=U-TS+pV$ 或は $\psi=H-TS$ の意味である。 ΔH_{I-II} は恒壓の許の熱含量 (Heat Content) の差即ち恒壓の許の反應熱を示してゐる。 ΔS は I と II との状態のエントロピーの差異、 T は絶対温度である。 ΔH は生成熱から明かであり ΔS は各成分の絶対エントロピーを知つて居れば直に計算が出来る。C, H₂, O₂ の如き各元素のエントロピーは Lewis²⁾ 等によつて既に與へられて居るから吾人の目的とする有機化合物 C_nH_mO_p の絶対エントロピーを知れば (2) 式に従つて直に其の物質の生成の親和力 (Lewis 等の所謂自由エネルギー) を算出する事が出来る。

[2] エントロピー算出の實例

エントロピーの計算に用ゐる實驗値は目的とする物質の比熱を出來得る限りの低温度から親和力を知らんとする所要の温度までの比

熱の測定値を必要とするのである。尚ほその物質がその温度の範囲で液化し又轉移する時其の融解熱並に轉移熱等を測定する必要がある。然る時はエントロピーは次の一般式で計算が出来る。例へば 289°K に於ける絶対エントロピーは

$$S_{289} = \int_0^a \frac{C_p(\text{固體})}{T} dT + \int_a^{289} \frac{C_p(\text{液體})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{融解熱}}}{a} \quad (3)$$

こゝに a はその物質の融解温度とする。

次に Parks⁵⁾ のメチルアルコールに就ての計算の實例を示して見様ふ。Parks は實測の結果、メチルアルコールに就て次の様の結果を得てゐる。

Methyl alcohol

固 體

Temp., °K	C_p per g.	Temp., °K	C_p per g.
88.7	0.304	106.8	0.335
91.3	0.310	106.9	0.334
93.4	0.314	112.2	0.357
97.3	0.324	144.7	0.419
101.2	0.331	151.9	0.441

液 體

188.4	0.527	274.9	0.576
193.5	0.529	276.0	0.578
197.1	0.530	285.7	0.590
225.9	0.535	293.1	0.597

メチルアルコールは二つの結晶形を持ちその轉移點は 161.1°K であつて其の第二の結晶は 175.3°K で融解する。

(126)

(堀場信吉) 有機化合物のエントロピー計算の必要

融 解 熱	23.7 cal per g. (175.3°K)
轉 移 熱	4.4 cal ptr g. (161.1°K)
結晶 II の C_p	0.49 cal per g. (168.3°K)

これだけに実験値があれば吾人は(3)式に従つて容易にメチルアルコールのエントロピーを算出する事が出来るのである。即ち

$$S_{298} = \int_0^{161.1} \frac{C_p(\text{結晶 I})}{T} dT + \int_{161.1}^{175.3} \frac{C_p(\text{結晶 I})}{T} dT + \frac{4.4 \times 32}{161.1} \int_{161.1}^{175.3} \frac{C_p(\text{結晶 II})}{T} dT \\ + \frac{23.7 \times 32}{175.3} + \int_{175.3}^{298} \frac{C_p(\text{液體})}{T} dT = 9.74 + 7.26 + 0.87 + 1.06 + 4.33 + 9.30 = 32.6$$

この第一項に 0°—99°K の積分を別に計算したのは 99°K 以下の実験値が缺けてゐるから直接圖示法で積分の値を求める事が出来ない。此には Lewis の n 式²⁾を應用して求める。即ち低温の比熱の式は一般に $C = \psi \left(\frac{T}{\theta} \right)^n$ の形で示される n, θ だけが物質に特有のものであつて函数の形はすべての物質に一樣であるとする。メチルアルコールの場合は $n = 0.388$; $\log \theta = 2.396$ と置いて第一項の積分を計算したものである。その他の積分は実験値から容易に圖示法で求める事が出来る。全く同様の計算法で Parks 等³⁾は數種のアルコール、有機酸等のエントロピーを計算してゐる。其の結果は次項親和力結果と共に表示する。

炭化水素に就ては Francis⁴⁾が次の様に計算をしてゐる。Octane に就て述べると液體のオクタンは其の比熱が 25°C に於て 0.5052, 即ち分子熱 $C_p = 57.66$ である。Bushong 及び Knight はパラフィン系の炭化水素の比熱は液體、固體共に絶対溫度に比例するとしてゐる。この事からオクタンに就ては

$$C_p = 0.193 T$$

と置いてゐる。而して純パラフィン炭化水素の融解熱は不明であるが、パラフィン蠟の石油中への溶解熱は 1 瓦に對して 40.3 cal. である。此れ

が融解熱と殆んど相等しいと見て又比熱の値が分子量に無関係である事から融解熱も亦同様としてオクタン融解の際のエントロピー変化を

$$\frac{40.3 \times 111.4}{216.5} = 21.2$$

とした。但し216.5はオクタンの融解温度(絶対)である。従つてオクタンの298°Kのエントロピーは

$$S_{298} = 0.193 \times 298 + 21.2 = 78.7$$

[3] エントロピーより親和力の計算

既に總説に於て述べた如く反應にあづかる各成分のエントロピーを知れば(2)式を用ひて反應の極大仕事の量即ち化學親和力(所謂自由エネルギー)の計算が出来る。再び例をメチルアルコールに採つて見る。

Richards及びDavis¹⁰⁾が恒容の許に於けるメチルアルコールの燃焼熱を18°カロリーで170,880 cal.としてゐる。此を恒壓の許の燃焼熱、15°カロリーに直して見れば170,900 cal.である。従つて ΔH_{I-II} 即ち元素よりアルコールの生成熱は59,890 cal.となる。こゝに CO_2 及び H_2O の元素よりの生成熱を各、94,270, 及び68,270 cal.と置いた。¹¹⁾依つて(2)式から

	$\Delta H_{I-II(298)}$	$\Delta S_{I-II(298)}$	$\Delta \Psi_{I-II(298)}$
CH_3OH	59,890	51.6	44,500

こゝに $C, \frac{1}{2}H_2, \frac{1}{2}O_2$ の S_{298} はLewis等⁴⁾に従ひ、それぞれ13, 14.72, 24.0の値を用ひてゐる。

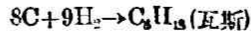
再びオクタンに就て述べると

	燃焼熱	ΔH_{I-II}	ΔS_{I-II}	$\Delta \Psi_{I-II}$
C_8H_{18}	1,303,700	68,000	196.7	9,300

(125)

(堀場信吉) 有機化合物のエントロピー計算の必要

オクタンの蒸気圧は 18°C で 15.4mm. である。従つて蒸發の極大仕事の量は $RT \ln \frac{p}{160} = -2300$ である。故に



の場合は

$$\Delta \Psi_{\text{I-II}} = 7000$$

Parks の與へたアルコールに就ての數値は

	$S_{298} \Delta \Psi_{\text{I-II}(298)}$		$S_{298} \Delta \Psi_{\text{I-II}(298)}$
Methyl alcohol	32.6 44,500	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ Ethyl ether	67.7 23,600
Ethyl alcohol	42.3 44,000	n-Butyl alcohol	60.2 44,100
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ n-Propyl alcohol	51.2 44,100	tert- " "	47.2 40,900
iso- " "	45.5 47,700	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ Mannitol	60.5 223,200
		Dulcitol	55.2 223,100

尚ほ Francis は Parks の $\Delta \Psi_{298}$ の値を用ひて各成分の比熱から高い温度の $\Delta \Psi$ を計算してゐる。

再びメチルアルコールの場合に就てのべる。

$$\Delta \Psi_{298} = 44,500$$

$$\Delta H_{298} = 59,890$$

$$\text{CH}_3\text{OH}(l) \text{ 對して } C_p = 5.45 + 0.047 T$$

$$\text{C : } C_p = 1.1 + 0.004 T$$

$$\text{H}_2 : C_p = 6.65 + 0.0007 T$$

$$\text{O}_2 : C_p = 6.98 + 0.0002 T$$

をとる。 $\text{C} + 2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ の反應の ΣC_p

$$\Sigma C_p = 12.44 - 0.0415 T$$

$\Delta H_{\text{I-II}} = 59,890$ から

$$\Delta H_{\text{I-II}} = 58,030 + 12.41 T - 0.02075 T^2$$

$\Delta \Psi_{298} = 44,500$ から

$$\Delta \Psi_{\text{I-II}} = 58,030 - 12.44 T \ln T + 0.02075 T^2 + 19.36 T$$

—(紹介)—

64.5°C のメチルアルコールの蒸発の潜熱は

$$\Delta H_{\text{ev},6} = -848$$

此の値からメチルアルコールの蒸気の生成の場合に就ては

$$\Delta \Psi_{\text{I-II}} = 47,130 - 17.29 T/nT + 0.014 T^2 + 82 T$$

同様にして他のアルコールに就ては

Ethyl alcohol.

$$\Delta \Psi_{\text{液体}} = 61,310 + 19.72 T/nT - 0.0079 T^2 + 0.042 T^2 + 53 T$$

$$\Delta \Psi_{\text{蒸気}} = 50,520 - 20.33 T/nT + 0.0131 T^2 + 85 T$$

n-Propyl alcohol

$$\Delta \Psi_{\text{液体}} = 65,110 - 45.48 T/nT + 0.07255 T^2 + 166.8 T$$

$$\Delta \Psi_{\text{蒸気}} = 55,110 - 3.38 T/nT + 0.0122 T^2 + 85.4 T$$

等の結果を與へてゐる。

炭化水素に就て Francis は次の結果を與へてゐる。

元素より生成(瓦斯として)の親和力は

CH_4	20,000 - 26.2 T
C_2H_6	29,000 - 53.3 T
C_3H_{10}	76,100 - 206.6 T
C_2H_4	-12,260 - 11.6 T
C_2H_2	-54,400 + 10.8 T
C_3H_8	-17,000 - 35.3 T
C_7H_{18}	-6,861 - 59.2 T
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-28,100 - 47.5 T
C_8H_{18}	+38,100 - 134 T
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (paraffins)	13,300 + 185n - 2.2 T - 25.55nT
C_nH_{2n} (olefins)	-31,060 + 9400n + 39.5 T - 25.25nT

—(紹介)—

(130)

(堀場信吉) 有機化合物のエントロピー計算の必要

$$C_nH_{2n} \text{ (naphthenes)} -12,900 + 8500n + 19.3 T - 25.55nT$$

$$C_nH_{2n-2} \text{ (acetylenes)} -68,400 + 7000n + 61.9 T - 5.55nT$$

[4] 有機化合物のエントロピー從つて生成親和力計算値の應用

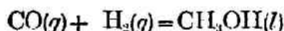
例 メタノールの合成

有機化合物の絶対エントロピーの計算からその物質の元素より生成の親和力の計算が可能なる事を前項にのべた。元素よりの親和力の数値の知識が各種合成反應の平衡計算に應用せらるる事は明かである。今例として再びメチルアルコールを取つてその合成に關する熱化學的計算を述べやう。此の計算を始めて行つたのはKelley¹⁰⁾である。

$$CH_3OH(l) \text{ に就ては } \Delta\psi_{298} = 44,500 \quad \Delta H_{298} = 59,900$$

$$CO(g) \quad \quad \quad \Delta\psi_{298} = 32,500 \quad \Delta H_{298} = 26,150$$

從つて



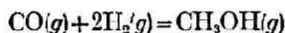
の反應に就ては

$$\Delta\psi_{298} = 12,000 \quad \Delta H_{298} = 33,750$$

 $CH_3OH(l) \rightarrow CH_3OH(g)$ の反應に就ては

$$\Delta\psi_{298} = -1050 \quad \Delta H_{298} = -9000$$

故に



なるメタノールの合成反應に於ては

$$\Delta\psi_{298} = 10,950 \quad \Delta H = 24,750$$

今此の反應にあづかるものの分子熱を

$$H_2: \quad C_p = 6.65 + 0.0070 T$$

$$CO: \quad C_p = 6.84 + 0.00038 T$$

$$CH_3OH: C_p = 6.16 + 0.0183 T$$

とする時

$$\Sigma C_p = 14.0 - 0.0165 T$$

となる。従つて $\Delta H_c = 21.300$ 故に

$$\Delta \Psi = RT \ln K = 1,300 - 14.0 T \ln T + 0.00825 T^2 + IT$$

$$\Delta \Psi_{300} = 10,950 \text{ と與へられてゐるから } I = 42.5$$

故に

T	$K = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}}$
300	670×10^5
400	206×10
500	316×10^{-2}
600	386×10^{-4}
700	154×10^{-5}
800	138×10^{-7}
900	206×10^{-7}

最近メタノールの合成の實驗的研究に就て數種の論文が發表されてゐる。即ち Lewis and Frolich,¹⁴⁾ Audibert and Raineau,¹⁵⁾ Morgan, Taylor and Hedley,¹⁶⁾ Brown and Galloway¹⁷⁾ 等又 Friedner and Brown¹⁸⁾ の比較研究等がある。此等の研究から見れば Kelley の與へた數値は尚ほ不完全な處がある様である。メタノールの合成の熱化學的研究と實驗結果の比較は稿を改めて述べる事とする。然しその方法の理論は Kelley の採つた處で明かである。

[5] 結 論

之を要するに有機化合物の熱化學にして在來はその生成熱が十分に研究されてあるが今後はその元素よりの生成の親和力が研究さるべきであり其の數値は各種合成反應の研究に應用され又其れ以外いろいろ重要な結果を誘導し得るものと思ふ。其の爲めには先づ第一

(132)

(堀場信吉) 有機化合物のエントロピー計算の必要

着に各種有機化合物の絶対エントロピーの数値の算出の必要なる事を本編は論じたものである。かくの如き研究が大成された時再び大なる有機化学の熱化学が出来得る事を想像する事は難くない。多数学者の努力により其の大成の早からん事を望むのである。

昭和三年十一月

文 献

- 1) Lewis a. Randall: Thermodynamics. 参照 (1923)
- 2) Branch: J. Am. chem. Soc., 37, 2316 (1915); L. a. R. p. 578.
- 3) Lewis a. Gibson: Ibid., 42, 1533 (1920)
- 4) Lewis, Gibson a. Latimer: Ibid., 44, 1008 (1922)
- 5) Parks, G. S.: Ibid., 47, 338 (1925)
- 6) Lewis a. Gibson: Ibid., 37, 2563 (1917); L. a. R., p. 76.
- 7) Parks a. his Collaborators: Ibid., 47, 2094 (1925); 48, 1506, 2788 (1926)
- 8) Francis, A. W. Ind. Eng. Chem., 20, 277 (1928)
- 9) Bushong a. Knight: Ibid., 12, 1197 (1920)
- 10) Richards a. Davis: J. Am. Chem. Soc., 29, 2565 (1917)
- 11) L. a. R.; pp. 477, 571
- 12) Francis; Ind. Eng. Chem., 20, 283 (1928)
- 13) Kelley; Ibid., 18, 78 (1926)
- 14) Lewis, W. K. a. Frolich, Per. K.: Ibid., 20 285, 354, (1928)
- 15) Audibert a. Raineau.: Ibid., 20, 1105 (1928)
- 16) Morgan, Taylor a. Hedley: J. Soc. Chem. Ind., 47 117 T (1928)
- 17) Brown a. Galloway: Ind. Eng. Chem., 20, 960 (1928)
- 18) Freilidner a. Brown: Ibid., 20, (1928)

—(紹介)—