



Title	環生成 , 共鳴 , 結合及び賦活エントロピー
Author(s)	音在, 清輝; 久米, 三四郎; 福島, 昭三
Citation	觸媒, 9, 53-68
Issue Date	1953-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22448
Type	bulletin (article)
File Information	9_P53-68.pdf



[Instructions for use](#)

環生成, 共鳴, 結合及び賦活エントロピー

音在清輝, 久米三四郎, 福島昭三*)

Closure, Resonance, Bond and Activation Entropy.

Kiyoteru OTOZAI, Sanshiro KUME and Shouzow FUKUSHIMA,

Abstract

Taking note of chemical bonds a new empirical rule for the computation of entropies of gaseous molecules has been proposed, whereby the relations between entropies and molecular constitution have been discussed. New quantities Closure entropy, Resonance entropy, and Bond entropy have been introduced and used for the discussions. Activation entropies and frequency factors of chemical reactions have been calculated with the use of the rule.

序 論

単原子分子気体の分子エントロピーは Sackur-Lewis¹⁾によれば理論的に

$$S = 5/2 \cdot R \ln T - R \ln P + 3/2 \cdot R \ln M - 2.63 \quad (1)$$

によつて表される。但し R は普遍気体恒数, M は分子量, P は圧力 (気圧単位) である。 (1) 式に於て, $T = 298.2^\circ K$, $P = 1$ 気圧とおけば

$$S^\circ = 26 + 3/2 \cdot R \ln M \quad (2)$$

となる。但し S° は $298.2^\circ K$, 1 気圧における分子エントロピーである。

二原子分子気体については Eastman²⁾ の

$$S^\circ = 29 + 3/2 \cdot R \ln (XY) + 0.7 \ln M \quad (3)$$

(3)なる経験則等がある。

多原子分子気体のエントロピーに対する経験的な取扱いは, これを簡単な式で表現することが困難なために, 従来は専ら原子群に注目して整理されて来た。この様な原子群法には例え³⁾ば Parks-Huffman の様に, ある原子群を他の原子群で置換すれば幾何のエントロピーの増減

* 大阪大学理学部

1) O. Sackur, Ann. Physik., **36**, 958 (1911);

G. N. Lewis, Phys. Rev., **18**, 121 (1921).

2) E. D. Eastman, J. Am. Chem. Soc., **45**, 80 (1923).

3) G. S. Parks and H. M. Huffman, "The Free Energies of Some Organic Compounds" The Chemical

があるかを吟味した原子群置換法と称すべきものと, 例えば Bremner-Thomas⁴⁾ の様に, 原子群方程式と称するものを作り上げて考察するものとある。前者はわかり易く, 後者は精密であるが共に繁雑である。簡単な式で表現する経験則もないわけではなく, 例えば Wenner⁵⁾ の

$$\log S^\circ = A \log M + \log B \quad (4)$$

や Kobozev⁶⁾ の

$$S^\circ = 26 + 3 \ln M + 1.45 M^{0.14} \quad (5)$$

等があるが, 前者は A , B と言う任意常数があるので不便であり, 後者は誤差が極めて大きく実用になり難い。

吾々は化学結合に注目して多くの気体分子の分子エントロピーを比較検討した結果, 十分な精度を持ち且つ任意常数を含まない式を用いた, 気体分子一般のための新しい経験則を作り上げることが出来たので, これを利用してエントロピーと分子構造及び化学反応速度の頻度因子との間の関係を定量的に考察した。

経験則

吾々の経験則の内容は次の式で表わされる。

$$S^\circ = 26 + 3/2 \cdot R \ln \bar{II}^n(X) + 0.7 \ln \bar{II}^m \left(\frac{X+Y}{e^\alpha} \right) \quad (6)$$

$$= 26 + 3/2 \cdot R \ln \bar{II}^n(X) + 0.7 \ln \bar{II}^m(X+Y) - 0.7 \sum \alpha \quad (6')$$

$$\alpha = 9^{4-n} - \frac{15.7}{m} + 1.9^n + \frac{(B-1)^2}{1.8} + \frac{5}{4} n_x - J \quad (7)$$

各記号の意味は次の如くである。

S° は 298.2°K, 1 気圧における理想気体としての分子エントロピーであつて単位は $e. u.$ である。 R は普遍気体恒数であつて 1.987 cal. $degree^{-1}$ なる値を用いる。 X は原子量, n は分子中の原子数であつて, \bar{II} は分子中の全原子量の積である。(6)式第3項は化学結合に関係した項であつて, 本則の最も大きい特徴である。 $X+Y$ は注目する結合の両端の原子の原子量の和であり, α は(7)式で表現される様な結合の性質に関する量である。 m は分子中の結合数であつて, 一般には,

$$m = n - 1 \quad (8)$$

であるが, 環状化合物に限り,

$$m = n, n - 1, \dots \quad (9)$$

である。 $\bar{II}^m(X+Y/e^\alpha)$ は各結合毎に $(X+Y)/e^\alpha$ を作り, これらを総ての結合について掛け合す

Catalog Company, Inc., New York, 1932.

4) J. G. M. Bremner and G. D. Thomas, Trans. Faraday Soc. 43, 779 (1947).

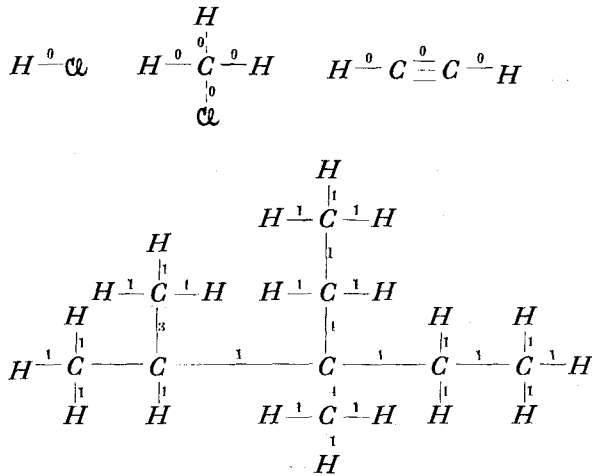
5) R. P. Wenner, Chem. Eng. Progress, 45, 194 (1949).

6) N. I. Kobozev, Zhur Fiz. Khim., 22, 1002 (1948).

ことを示す。

(7)式において、 N は結合次数であつて、一重結合では $N=1$ 、三重結合では $N=3$ である。二重結合では $N=2$ とするよりも $N=1$ とした方がよく事実と一致するので $N=1$ を採用することにする。更に二原子分子の場合に限り常に $N=1$ と数えることにする。即ち二原子分子では結合次数はエントロピーには関係しないのである。一般に二原子分子はエントロピーに関して屢々異常を示すのであつて本経験則を汚くする。

B は結合の分岐度であつて次の如く数える。先づ分子の最外側の原子を総て取外す。残つた骨格が単独の原子又は多重結合で結びつけられた原子対である時に限り、総ての結合は何れも $B=0$ であるとし、それ以外の一般の骨格の場合には、もとの取外した結合は何れも $B=1$ と数え、残つた一般の骨格については、骨格を道路になぞらへ、適当な道順を選んで進行する時、通過する結合は総て $B=1$ とし、三叉路では通過しない1本の結合を $B=3$ とし、四叉路では通過しない2本の結合を $B=4$ とする。例鎖についても同様のことを行い、全道路を重複することなく踏破する。但し既に決定した B を変更しない。例えば、



の如くである。尚道順の選び方により各結合の B は多少異なるが、分子全体としての $\sum(B-1)/1,8$ の値は変らない。また二原子分子では上の規約により常に $B=0$ となる。

(7)式第5項は第7属非金属元素即ちハロゲンの関与する結合に対する補正項であつて、 n_x は同一原子に結合するハロゲン原子の数である。但し二原子分子の場合に限り常に $n_x=0$ とすることにする。

(7)式第6項は N 、 O など第5、6属非金属元素の関与する結合に対する補正項であつて、次の様に数える。

$f=3$ (5属、6属原子とある原子群との一重結合で、その結合以外の結合手が全部原子と結合している時)

$f=2$ (5属、6属原子同志の一重結合)

$$f = O(\text{その他})$$

従つて例えば,

$$f = 3 (\text{アミン } R-NH_2 \text{ の } C-N, \text{ アルコール } R-OH \text{ の } C-O, \text{ メルカプタン } R-SH \text{ の } C-S \text{ など})$$

$$f = 2 (N-N, O-O, S-S, N-O \text{ など})$$

尚二原子分子の時は規約により必然的に常に $f = O$ である。

計 算 法

本則により気体分子のエントロピーを計算するには, 上述の各種の規約に従つて, (6)式又は(6')式と(7)式を用いて忠実に数値計算すればよいわけであるが, 次の様な場合には式は著しく簡単になる。

単原子分子気体においては(6)式第3項, 即ち結合の項が消滅し, また $n=1$ であるから,

$$S^\circ = 26 + 3/2 \cdot R \ln X \quad (10)$$

となり, Sackur-Lewis の式に一致する。

二原子分子気体においては $n=2, m=1, N=1, B=O, nx=O, f=O$ であるから(6')式及び(7)式より,

$$\begin{aligned} S^\circ &= 26 + 3/2 \cdot R \ln (XY) + 0.7 \ln (X+Y) - 0.7 \times \{9 - 15.7 + 1.9 + 0.55\} \\ &= 29 + 3/2 \cdot R \ln (XY) + 0.7 \ln (X+Y) \end{aligned} \quad (11)$$

となり Eastman の式に一致する。

C_2 以上の非分岐炭化水素 (除エチレン, アセチレン) においては $n \geq 5, B=1, nx=O, f=O$ であるから(6')式及び(7)式より,

$$\begin{aligned} S^\circ &= 26 + 3/2 \cdot R \ln \bar{I}^n(X) + 0.7 \ln \bar{I}^m(X+Y) - 0.7 \sum \left\{ -\frac{15.7}{m} + 1.9^m \right\} \\ &= 37 + 3/2 \cdot R \ln \bar{I}^n(X) + 0.7 \ln \bar{I}^m(X+Y) - 0.7 \sum 1.9^m \end{aligned} \quad (12)$$

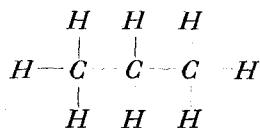
となる。

特に C_2 以上の非分岐飽和炭化水素及び非分岐オレフィン類 (除エチレン) においては, 上述の条件の他に $N=1$ が加わるから(12)式から直ちに,

$$S^\circ = 37 + 3/2 \cdot R \ln \bar{I}^n(X) + 0.7 \ln \bar{I}^m(X+Y) - 1.33m \quad (13)$$

となる。

計算例として簡単なプロパン (C_3H_8) の S° を計算して見る。これは C_2 以上の非分岐飽和炭化水素であるから(13)式を利用すると,



$$S^{\circ} = 37 + 2.98 \times 3 \ln 2 + 0.7 \times \{8 \ln 3 + 2 \ln 4\} - 1.33 \times 10$$

$$= 37 + 22.2 + 18.8 - 13.3 = 64.7 \text{ (e. u.)}$$

これに対して実測値は64.5 e. u.である。

経験則の適用

本則による分子エントロピーの計算値を実測値と比較すると第1表の如くである。ここに

第1表		試験則の適用		(単位は e. u.; *印は例外)	
物	質	S_{calc}°	S_{obs}°	Δ	
H	Hydrogen atom	26.0	25.7	0.3	
Cl	Chlorine atom	36.7	36.9	-0.2	
Br	Bromine atom	39.1	38.8	0.3	
I	Iodine atom	40.6	40.2	0.4	
He	Helium atom	30.2	29.2	1.0	
A	Argon atom	37.0	36.4	0.6	
Cd	Cadmium atom	40.2	40.0	0.2	
Hg	Mercury atom	41.9	41.5	0.4	
Ca	Calcium atom	37.1	36.7	0.4	
K	Potassium atom	37.0	36.6	0.4	
Li	Lithium atom	31.8	31.5	0.3	
P	Phosphorus atom	36.3	36.0	0.3	
Rb	Rubidium atom	39.3	39.0	0.3	
S	Sulphur atom	36.4	36.0	0.4	
Cs	Caesium atom	40.7	40.3	0.4	
Na	Sodium atom	35.4	35.1	0.3	
Zn	Zinc atom	38.5	38.2	0.3	
H ₂	Hydrogen	29.5	31.2	-1.7	
F ₂	Fluorine	49.1	48.1	0.5	
Cl ₂	Chlorine	53.2	53.3	-0.1	
Br ₂	Bromine	58.7	59.1	-0.4	
I ₂	Iodine	61.9	61.8	0.1	
HCl	Hydrogen chloride	42.2	43.3	-1.1	
HBr	Hydrogen bromide	45.2	47.0	-1.8	
HI	Hydrogen iodide	47.0	47.5	-0.5	
TlCl	Talium chloride	59.3	59.1	0.2	
TlBr	Talium bromide	61.9	61.7	0.7	
TlI	Talium iodide	63.5	63.6	-0.1	
AgCl	Silver chloride	57.3	56.5	0.8	
NaCl	Sodium chloride	51.9	52.9	-1.0	
KCl	Potassium chloride	53.5	55.2	-1.7	
H ₂ O	Water	44.4	45.1	-0.7	
H ₂ S	Hydrogen sulphide	47.4	48.2	-0.8	

環生成, 共鳴, 結合及び賦活エントロピー

NH ₃	Ammonia	45.3	45.9	-0.6
PH ₃	Phosphine	49.3	50.2	-0.9
PCl ₃	Phosphorus trichloride	74.8	74.5	0.3
PBr ₃	Phosphorus tribromide	83.2	83.1	0.1
CH ₄	Methane	44.9	44.5	0.4
C ₂ H ₆	Ethane	55.5	54.9	0.6
C ₂ H ₅ Cl	Ethyl chloride	66.1	65.9	0.2
CH ₂ Cl · CH ₂ Cl	1,2-dichloroethane	76.8	78.2	-1.4
(CH ₃) ₂ S	Dimethyl sulphide	67.6	68.3	-0.7
CH ₃ OH	Methanol	57.8	57.7	0.1
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	67.2	67.3	-0.1
CH ₃ SH	Methyl mercaptane	60.7	60.9	-0.2
C ₂ H ₅ SH	Ethyl mercaptane	70.1	70.6	-0.5
CH ₃ NH ₂	Methyl amine	57.8	57.7	0.1
(CH ₃) ₂ NH	Dimethyl amine	64.8	65.2	-0.4
CH ₃ F	Methyl fluoride	54.4	53.3	0.1
CH ₃ Cl	Methyl chloride	55.4	56.0	-0.6
CH ₃ Br	Methyl bromide	58.4	58.7	-0.3
CH ₃ I	Methyl iodide	60.2	60.9	-0.7
CH ₂ Cl ₂	Dichloromethane	64.4	64.7	-0.3
CH ₂ Br ₂	Dibromomethane	70.1	70.8	-0.7
CHCl ₃	Chloroform	71.7	70.8	0.9
CHBr ₃	Bromoform	80.1	79.1	1.0
PCl ₅	Phosphorus penta-chloride	84.9	84.3	0.6
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	63.8	63.2	0.6
CH ₃ OCH ₃	Dimethyl ether	65.0	65.6	-0.6
CH ₃ CN	Methyl cyanide	59.5	58.2	1.3
(CH ₃) ₂ S ₂	2,3-Dithiobutane	80.9	80.5	0.4
N ₂ H ₄	Hydrazine	57.4	57.0	0.4
CH ₃ NHNH ₂	Methyl hydrazine	66.6	66.6	0
C ₃ H ₈	Propane	64.7	64.5	0.2
n-C ₄ H ₁₀	n-Butane	73.8	74.1	-0.3
n-C ₅ H ₁₂	n-Pentane	83.0	83.3	-0.3
n-C ₆ H ₁₄	n-Hexane	92.2	92.5	-0.3
n-C ₇ H ₁₆	n-Heptane	101.4	101.6	-0.2
n-C ₈ H ₁₈	n-Octane	110.6	110.8	-0.2
n-C ₉ H ₂₀	n-Nonane	119.8	120.0	-0.2
n-C ₁₀ H ₂₂	n-Decane	129.0	129.2	-0.2
n-C ₁₁ H ₂₄	n-Undecane	138.2	138.4	-0.2
n-C ₁₂ H ₂₆	n-Dodecane	147.4	147.6	-0.2
n-C ₁₃ H ₂₈	n-Tridecane	156.6	156.7	-0.1
n-C ₁₄ H ₃₀	n-Tetradecane	165.8	165.7	-0.1
n-C ₁₅ H ₃₂	n-Pentadecane	175.0	175.1	-0.1
n-C ₁₆ H ₃₄	n-Hexadecane	184.2	184.3	-0.1

触 媒

n-C ₁₇ H ₃₆	n-Heptadecane	193.4	193.5	-0.1
n-C ₁₈ H ₃₈	n-Octadecane	202.6	202.7	-0.1
n-C ₁₉ H ₄₀	n-Nonadecane	211.6	211.8	0
n-C ₂₀ H ₄₂	n-Eicosane	221.0	221.0	0
C ₄ H ₁₀	2-Methyl propane (Isobutane)	72.0	71.3	0.7
C ₅ H ₁₂	2-Methyl butane (Isopentane)	81.4	82.0	-0.6
C(CH ₃) ₄	2, 2-Dimethyl propane (Neopentane)	76.0	76.9	-0.9*
Si(CH ₃) ₄	Silicon tetramethyl	80.4	85.8	-5.4*
C ₆ H ₁₄	2-Methyl pentane	90.6	90.7	-0.1
"	3-Methyl pentane	90.6	90.8	-0.2
"	2, 2-Dimethyl butane	85.2	85.7	-0.5
"	2, 3-Dimethyl butane	89.0	87.3	1.7
C ₇ H ₁₆	2-Methyl hexane	99.8	99.6	0.2
"	3-Methyl hexane	99.8	101.4	-1.6
"	3-Ethyl pentane	99.8	98.5	1.3
"	2, 2-Dimethyl pentane	94.4	93.6	0.8
"	2, 3-Dimethyl pentane	98.2	99.0	-0.8
"	2, 4-Dimethyl pentane	98.8	94.8	3.4*
"	3, 3-Dimethyl pentane	94.4	95.5	-1.1
"	2, 2, 3-Trimethyl butane	92.8	92.5	0.3
C ₈ H ₁₈	2-Methyl heptane	109.0	108.8	0.2
"	3-Methyl heptane	109.0	110.3	-1.3
"	4-Methyl heptane	109.0	108.4	0.6
"	3-Ethyl hexane	109.0	109.5	-0.5
"	2, 2-Dimethyl hexane	101.6	103.1	-1.5
"	2, 3-Dimethyl hexane	105.4	106.1	-0.7
"	2, 4-Dimethyl hexane	105.4	106.5	-1.1
"	2, 5-Dimethyl hexane	105.4	104.9	0.5
"	3, 3-Dimethyl hexane	101.6	104.7	-3.1*
"	3, 4-Dimethyl hexane	105.4	104.3	1.1
"	2-Methyl-3-ethyl pentane	105.4	105.4	0
"	3-Methyl-3-ethyl pentane	101.6	103.5	-1.9
"	2, 2, 3-Trimethyl pentane	100.0	101.6	-1.6
"	2, 2, 4-Trimethyl pentane	100.0	101.6	-1.6
"	2, 3, 3-Trimethyl pentane	100.0	103.1	-3.1
"	2, 3, 4-Trimethyl pentane	103.8	103.0	0.8
"	2, 2, 3, 3-Tetramethyl butane	94.6	94.3	0.3
C ₂ H ₄	Ethene (Ethylene)	52.7	52.5	0.2
C ₃ H ₆	Propene (Propylene)	63.6	63.8	-0.2
C ₄ H ₈	1-Butene	73.1	73.5	-0.4
"	2-Butene (cis and trans)	73.1	71.4 (mean)	1.7
"	2-Methyl-2-propene	71.5	70.2	1.3
C ₅ H ₁₀	1-Pentene	82.3	83.1	-0.8

環生成, 共鳴, 結合及び賦活エントロピー

C ₅ H ₁₀	2-Pentene (cis and trans)	82.3	82.3 (mean)	0
"	2-Methyl-1-butene	80.7	81.7	-1.0
"	3-Methyl-1-butene	80.7	79.7	1.0
"	2-Methyl-2-butene	80.7	80.9	-0.2
C ₆ H ₁₂	1-Hexene	91.5	92.3	-0.8
"	2-Hexene (cis and trans)	91.5	91.9 (mean)	-9.4
C ₂ H ₂	Ethyne (Acetylene)	48.8	48.8	0.8
C ₂ H ₄	Propyne (Methyl acetylene)	59.3	59.3	0
C ₄ H ₆	1-Butyne	68.5	69.5	-1.0
"	2-Butyne	68.5	67.7	0.8
C ₅ H ₈	1-Pentyne	77.7	79.1	-1.4
"	2-pentyne	77.7	79.3	-1.6
"	3-Methyl-1-butyne	76.2	76.2	0
"	1,4-Pentadiene	81.2	79.7	1.5
C ₅ H ₁₀	Trimethylethylene	80.8	79.7	1.1
O ₂	Oxygen	48.0	48.0	0
S ₂	Sulphur	52.6	53.5	-0.9
N ₂	Nitrogen	47.0	45.6	1.4
P ₂	Phosphorus	52.4	52.2	0.2
PN	Phosphorus nitride	49.8	50.4	-0.6

実測値とは熱的測定値から熱力学的に計算されたもの(熱的エントロピー)か, 又は分光学的測定値から統計力学的に計算されたもの(統計的エントロピー)かであつて, 前者では第三法則が用いられており, 後者では核スピン重率が除外されている。その誤差は物質により異なるが, 同一物質に対する異なる実験者の実測値を比較した時から考えて, 一般的に言つて $\pm 1 e.u.$, 時には $\pm 2 e.u.$ 位の誤差があるものと見られる。文献は一々あけず脚註⁷⁾に一括した。

表に示す通り本則は140例中136例は $\pm 2 e.u.$ 以下の誤差を以て, また112例は $\pm 1 e.u.$ 以下の誤差を以てよく適合する。然しながら本則においては分岐以外の異性体, 例えば *d-l*, *cis-trans*, *O-m-p* 等の異性体の間の差違を考慮していない。けれどもこれらの影響は左程大きいものではなく大体に於て $\pm 2 e.u.$ と言う本則の一般的誤差に入つてしまう様である。尙同位元素のことについては, 本則では原子量としては安定同位元素を含んだ分析的原子量を用いており, また実測値もそれに対応する物質を試料としたものであるから, 同位元素の影響を一応考慮しているわけであるが, 完全に或種の同位元素で置換した場合にその同位元素の原子量を用いて本則が成立するかどうかについては実測値が多くないので充分検討していない。一例として重水素 D_2 を例にとると, D_2 の原子量を 2 として本則による計算値は $S^\circ = 34.1 e.u.$ となるのに反し, 実測値は $S^\circ = 38.7 e.u.$ で著しく齟齬している。

7) "Selected Values of Properties of Hydrocarbons," Natl. Bureau of Standard; E. B. Wilson, TR., Chem. Rev., 27, 17(1940); Landolt-Börnstein; Chem. Abst.; "Annual Review of Physical Chemistry" 1 (1950), Annual Reviews, Inc., Stanford, California; S. Kaneko, "Thermodynamics," Tokyo, 1941.

本則はまた環状化合物や共鳴のある化合物には適用されない。むしろこの時の齟齬を以てエントロピーと分子構造との間の関係を考察すると言う立場をとる。

エントロピーの異常低下

分子エントロピーの実測値が本則による計算値より過小である時、この過小分を“エントロピーの異常低下”と呼ぶことにする。この異常低下は環生成によるものと共鳴効果によるものとに大別して解釈することが出来る。前者を“環生成エントロピー”後者を“共鳴エントロピー”と名付ける。

物 質	環員数	$S_{calc.}$	$S_{obs.}$	環 生 成 エ ン ト ロ ピ ー
C ₃ H ₆ Cyclopropane	3	64.6	56.8	7.8
O ₃ Ozone	3	62.8	57.0	5.8
C ₂ H ₄ O Ethylene oxide	3	64.7	57.9	6.8
C ₅ H ₁₀ Cyclopentane	5	83.3	70.7	12.6
C ₆ H ₁₂ Cyclohexane	6	92.2	71.3	20.9
C ₇ H ₁₄ Methyl cyclohexane	6	99.8	82.1	17.7
C ₈ H ₁₆ Ethyl cyclohexane	6	109.0	91.5	17.5
C ₈ H ₁₆ 1,1-Dimethyl cyclohexane	6	103.6	87.2	16.4
C ₈ H ₁₆ Dimethyl cyclohexanes (excluding 1,1)	6	107.4	88.8	18.8
C ₁₀ H ₁₈ Decahydronaphthalene (trans)	6.6	129.4	89.4	40.0

環生成エントロピーの値は例えば第2表の如きものであつて、3員環で平均7 e.u., 5員環で平均13 e.u., 6員環で平均18 e.u., 位のものである。テクロヘキサンにおける6員環生成エントロピー20.9 e.u.なる値は、“テクロヘキサンにおける環生成によるエントロピーの減少は約20 e.u.である”⁴⁾と言う Bremner-Thomas の原子群法からの結論とよく一致するものである。

物 質	$S_{calc.}$	$S_{obs.}$	共 鳴 エ ン ト ロ ピ ー
CH ₃ NO ₂ Nitromethane	73.2	65.7	3.9
CH ₂ :CHCl Vinyl chloride	65.0	61.1	3.9
CH ₃ COOH Acetic acid	73.2	69.4	3.8
HCOOH Formic acid	64.0	60.0	4.0
C ₄ H ₆ 1,3-Butadiene	72.0	66.6	5.4
C ₅ H ₈ 1,3-Pentadiene (trans) (Piperylene trans)	81.2	76.4	4.8
" 2-Methyl-1,3-butadiene (Isoprene)	79.6	75.4	4.4
SF ₆ Sulphur hexafluoride	83.9	69.4	14.5
CF ₄ Carbon tetrafluoride	68.5	62.4	6.1

環生成, 共鳴, 結合及び賦活エントロピー

CCl ₄	Carbon tetrachloride	76.9	74.2	2.7
CB ₄	Carbon tetrabromide	88.5	85.6	2.9
SiF ₄	Silicon tetrafluoride	72.3	67.4	4.4
BF ₃	Boron trifluoride	64.4	61.2	3.2
PF ₃	Phosphorus trifluoride	68.6	64.1	4.5
AsF ₃	Arsenic trifluoride	72.8	69.1	3.7
CF ₃ CH ₃	1, 1, 1-Trifluoro-ethane	75.8	66.9	8.9
CCl ₃ CH ₃	1, 1, 1-Trichloro-ethane	82.3	77.0	5.3
CH ₃ NC	Methyl isocyanide	61.0	58.8	2.2
Cl ₃ PO	Trichlorophosphoxide	84.3	77.6	6.7
Cl ₃ PS	Trichlorophosphosulphide	86.6	79.3	7.3
(CH ₃) ₂ CO	Acetone	73.2	70.1	3.1
COCl ₂	Phosgene	72.9	69.1	3.8
SO ₃	Sulphur trioxide	75.0	61.2	13.8
SO ₂	Sulphur dioxide	64.5	59.4	5.1
CO ₂	Carbon dioxide	60.9	50.2	10.7
CO	Carbon monoxide	47.0	45.6	1.4

共鳴エントロピーの値は例えば第3表の如くである。これらの物質の多くは Pauling⁸⁾によつてエネルギーや原子間距離の面から、各種原子価構造間の共鳴効果があると説明されているものである。本表中の計算値 S°_{calc} は共鳴エネルギーの計算の場合と同様の代表的原子価結合構造について本則により計算したものである。茲に代表的原子価結合構造とは Pauling に倣い型式荷電の残らない様に選んだ、謂はば初等化学的な意味の構造であつて、必ずしも各種構造間で最も安定と言うわけではない。第3表中一酸化炭素の共鳴エントロピーは僅かに $1.4e.u.$ であるから本則の誤差の中に入つてしまうものだが、共鳴効果のあることが明かと思われるのでここに入したものである。二原子分子では共鳴によりエントロピーは殆んど低下しないことがわかる。

熱力学より

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

であるから、共鳴による分子の安定化は共鳴エネルギー ΔH のみで論ずるのは不十分で、本来ならばこれに共鳴エントロピー ΔS を加味して共鳴自由エネルギー ΔF を以て論ずることが望ましい。共鳴エントロピーの比較的大きい炭酸ガスを例にとつて数字的に當つて見ると、 $\Delta H = 33 \text{ kcal.}$, $\Delta S = 10.7 \text{ e.u.}$ であるから

$$\begin{aligned} \Delta F &= 33,000 - 298 \times 10.7 \\ &= 33,000 - 3,189 = 29,811 \text{ (cal.)} \end{aligned}$$

となり、結局炭酸ガスは共鳴によりエンタルピーでは $33,000 \text{ cal.}$ 丈減少して安定化するが、その代りエントロピーが減少して $3,189 \text{ cal.}$ 丈不安定になり、差引自由エネルギーで $29,811 \text{ cal.}$ 丈

8) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bonds," Coronell Univ. Press, New York, 1940.

安定化すると言う計算になる。然しながら一般には共鳴エントロピーは大体数 $e.u.$ の大きさであり、これに反して共鳴エネルギーは普通数 10kcal. の大きさであるから、分子の共鳴による安定化に及ぼす共鳴エントロピーの貢献は常温付近では余り大きくない。

環生成と共鳴効果とによる異常低下の例としては第4表に示す様な芳香族化合物がある。

第4表 環生成エントロピーと共鳴エントロピーの和 (単位 $e.u.$)

物 質	環生成エントロピー $S_{calc.}$	環生成エントロピー + 共鳴エントロピー $S_{obs.}$	
		$S_{calc.}$	$S_{obs.}$
C_6H_6 Benzene	89.4	64.3	25.1
-- Alkyl benzenes	--	--	19.3 (mean)
C_8H_8 Styrene	105.4	82.5	22.9
C_9H_{10} Methyl styrenes	--	--	21.7 (mean)

この場合の異常低下を環生成エントロピーと共鳴エントロピーとの和であるとすれば、六員環生成エントロピーとしてチクロヘキサンの $20.9 e.u.$ を採用して、ベンゼンの共鳴エントロピーは、

$$25.1 - 20.9 = 4.2 \quad (e.u.)$$

となり、これは“ベンゼンにおける共鳴効果によるエントロピーの減少は約 $4 e.u.$ である”⁴⁾ と言う Bremner-Thomas の原子群法からの結論とよく一致する。

上述の様な異常低下とは反対に、エントロピーの実測値が本則による計算値より異常に過大である様な物質は、第1表中の二三の例外を除けば、吾々の当つた範囲では見られなかつた。この様に本則がエントロピーの実測値の上限を与えることは本則の効用の一つであつて、一般に気体分子のエントロピーは本則より $2 e.u.$ 以上過大になることは先づないと言つてよい。

結 合 エ ン ト ロ ピ ー

原子生成エントロピーなる量を考え

(原子生成エントロピー)

$$= (\text{原子状態のエントロピー}) - (\text{分子状態のエントロピー}) \quad (14)$$

と定義する。(10)式を利用して、

$$\begin{aligned} (\text{原子状態のエントロピー}) &= \sum^n (26 + 3/2 \cdot R \ln X) \\ &= 26n + 3/2 \cdot R \ln \Pi^n(X) \end{aligned} \quad (15)$$

であり、また(6)式から異常低下のない分子については

$$(\text{分子状態のエントロピー}) = 26 + 3/2 \cdot R \ln \Pi^n(X) + 0.7 \ln \Pi^m \left(\frac{X+Y}{e^a} \right) \quad (16)$$

である。今環状化合物を考えていないから(8)式から、

$$m = n - 1 \quad (8)$$

である。(15), (16), 及び(8)式を(14)式に代入すると,

$$(\text{原子生成エントロピー}) = \sum^m \left\{ 26 - 0.7 \ln \left(\frac{X+Y}{e^\alpha} \right) \right\} = \sum^m S_B^\circ \quad (17)$$

となる。かくて分子を構成する各結合の S_B° を加算すれば、ばらばらの原子状態からその分子を構成した時のエントロピーの減少量が求められることがわかる。この S_B° を“結合エントロピー”と名付ける。(17)式の S_B° の定義及び(7)式の α の内容から明かである様に、 X , Y 及び N を指定された結合の表現型式, 例えば $C-H$, $C-C$, $C-O$ などに対して夫々一定の結合エントロピーを与えることは出来ない。それらの結合型式の分子内における環境によつて S_B° の値が異なるからである。 X , Y 及び N の定つた一定の結合型式に対してエネルギーを割当てんとする Pauling の所謂平均結合エネルギー算定の場合にもこれと同様の事情が存在するのであるが余りよく解析されていない。また X , Y , 及び N の定つた一定の結合型式に対して自由エネルギーを割当てんとする試みも二三見られるが以上の事情により結局徒勞の様に思われる。

特別の場合として C_2 以上の非分岐炭化水素 (除エチレン, アセチレン) の場合には, 前述の如く $n \geq 5$, $B=1$, $n_X=0$, $f=0$ であるから(7)式から,

$$\alpha = -\frac{15.7}{m} + 1.9N$$

となり, これを(17)式に代入して

$$(\text{原子生成エントロピー}) = \sum^m \left\{ 26 - 0.7 \ln \left(\frac{X+Y}{1.9^N} \right) \right\} - 11 = \sum^m S_B^{\circ'} - 11 \quad (18)$$

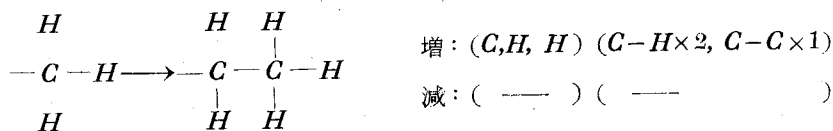
となる。従つて $S_B^{\circ'}$ は X , Y 及び N の定つた一定の結合型式に対して唯一つ定る様なもので便利であるが, その総和は常に原子生成エントロピーより 11 e.u. 丈大きいために物理的意味が不明確であり, 又当然適用範囲も狭い。

原子群置換法の誘導

本則は異常低下のある物質を除いて多くの気体分子によく適用出来るから, 原子群置換法の諸法則は自然に本則の中に包含されている筈である。このことを具体的に示すために二三の代表的な原子群置換法の法則を本則から誘導して見る。

(1) $C+H$ の H を CH_3 で置換する時 (除 $C_1 \rightarrow C_2$)

(a) 分岐にならぬ場合

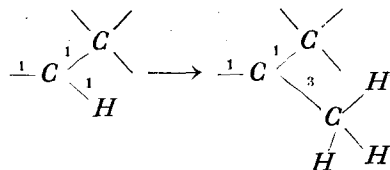


(18)式を利用して

$$\Delta S^\circ = 2.98 \ln 2 + 0.7 \times \{ 2 \ln 3 + \ln 24 \} - 1.33 \times 3 = 7.4 + 5.8 - 4.0 = 9.2$$

これに対して $\Delta S_{obs.}^{\circ} = 9.2$ (mean) である。

(b) 三分岐になる場合

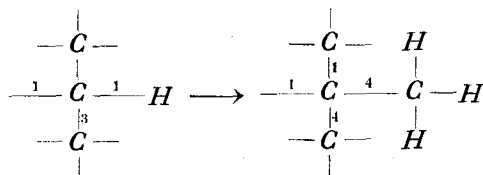


分岐度 B に注目して上の (a) の計算を利用すると、

$$\Delta S^{\circ} = 9.2 \text{ (aの計算値)} - 0.7 \times \left\{ \frac{(3-1)^2}{1.8} - \frac{(1-1)^2}{1.8} \right\} = 9.2 - 1.6 = 7.6$$

これに対して $\Delta S_{obs.}^{\circ} = 7.5$ (mean) である。

(c) 四分岐になる場合

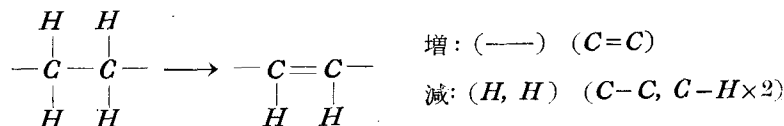


分岐度 B に注目し、(a) の計算を利用すると、

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= 9.2 \text{ (aの計算値)} - 0.7 \times \left\{ \frac{(4-1)^2}{1.8} \times 2 - \frac{(3-1)^2}{1.8} - \frac{(1-1)^2}{1.8} \right\} \\ &= 9.2 - 3.5 \times 2 + 1.6 = 3.8 \end{aligned}$$

これに対して $\Delta S_{obs.}^{\circ} = 3.8$ (mean) である。

(2) $C-C$ を $C=C$ にかえる時 (除エタン→エチレン)



(6') 式, (7) 式より

$$\Delta S^{\circ} = -2 \times \{0.7 \ln 13 - 0.7 \times 1.9\} = -2 \times (1.8 - 1.3) = -1.0$$

これに対して $\Delta S_{obs.}^{\circ} = -1.0$ (mean) である。

上述の ΔS° の計算値は炭化水素等の S° の計算に直接利用して便利であり、第1表の計算にも屢々これを利用した。尙異常低下のある物質でも置換により異常低下の量が不変と見做しうる場合には上の計算値はそのまゝ当然通用する。

化学反応の賦活エントロピー

Eyring 等⁹⁾によれば二分子気体反応の反応速度恒数は、

9) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring "The Theory of Rate Processes," Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1941.

$$k = \kappa e^2 \frac{kT}{h} RT e^{\frac{\Delta S_P^*}{R}} e^{-E/RT} \quad (\text{cc} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (19)$$

で表される。但し κ は透過係数, k はボルツマン恒数 ($1.372 \times 10^{-16} \text{ erg. degree}^{-1}$), h はプランク恒数 ($6.554 \times 10^{-27} \text{ erg. sec}$), R は普遍気体恒数 ($e^{\frac{\Delta S_P^*}{R}}$ 及び $e^{-E/RT}$ の項では $1.987 \text{ cal. degree}^{-1}$, RT の項では $82.03 \text{ cc. atm. degree}^{-1}$), ΔS_P^* は標準状態として 1 気圧を選んだ時の賦活エントロピー, E は実験的賦活エネルギーである。この式を Arrhenius の式

$$k = A e^{-E/RT}$$

と比較すると, 頻度因子 A は

$$A = \kappa e^2 \frac{kT}{h} RT e^{\frac{\Delta S_P^*}{R}} \quad (20)$$

である。今 $\kappa = 1$ とおき, k , h , 及び R に夫々数値を入れると

$$A = 1.27 \times 10^{13} T^2 e^{\frac{\Delta S_P^*}{2}} \quad (\text{cc. mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (21)$$

となる。故に賦活エントロピー ΔS_P^* を求めることが出来れば頻度因子 A を計算することが出来る。

賦活エントロピー ΔS_P^* は熱力学的に

$$\Delta S_P^* = \Delta S_P^{\circ*} + \Delta C_P^* \ln \frac{T}{298} \quad (22)$$

で表される。但し $\Delta S_P^{\circ*}$ は 297.2°K . 1 気圧における賦活錯合体と原系とのエントロピーの差であり, ΔC_P^* は温度に無関係とした時の賦活錯合体と原系との恒圧分子熱の差である。

ΔC_P^* については, 原系から賦活錯合体に変わる時に, 直進及び廻転の自由度の減少に伴う分子熱の減少と, 振動の自由度の増加や振動数の低下に伴う分子熱の増加とが考えられるが, これらの関係を定量的に論ずることは困難だから, ここでは一先づ両効果は打消し合つて,

$$\Delta C_P^* = 0 \quad (23)$$

であると仮定することにする。

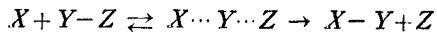
$\Delta S_P^{\circ*}$ に関しては二分子反応では,

$$\Delta S_P^{\circ*} = S^{\circ*} - (S_A^\circ + S_B^\circ)$$

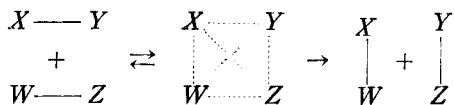
と表せる。但し $S^{\circ*}$ は賦活錯合体の S° であり, S_A° 及び S_B° は原系各物質の S° である。 S_A° 及び S_B° については, 異常低下のないと予想される物質については本則を利用することにより直ちに求められる。問題は $S^{\circ*}$ の推定にある。

賦活錯合体においては, 普通の化合物に比べて, 一方においては結合距離の伸張や振動数

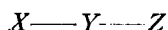
の減少に伴うエントロピーの増加が予想され、他方においては賦活結合¹⁰⁾による束縛や環生成や共鳴効果によるエントロピーの減少が予想される。これらの量を推定することは困難であるから、以下考慮する所の



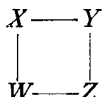
型の三原子反応、及び



の様な複分解型の四原子反応については、恰度この両効果が打消し合うものと仮定する。即ち三原子反応の賦活錯合体のエントロピーは、



なる仮想分子として計算されるものに等しく、また四原子反応の賦活錯合体のエントロピーは



なる仮想分子として且つ環生成エントロピーを無視して計算されたものに等しいと仮定する。

この様な一連の仮定に基づいて計算した頻度因子の計算値をその実測値と比較したのが第5表である。表に明かな様に計算値は $3 \sim 1/3$ の範囲で実測値に一致しており、従つて上述の様な諸仮定が大体に於て妥当であることが明かになる。

第 5 表 頻 度 因 子 の 計 算

反 応	S^{0*} (e.u.)	S_A^0 (e.u.)	S_B^0 (e.u.)	ΔS_P^* (e.u.)	T (°K)	$A_{calc.}$ (cc · mole ⁻¹ · sec ⁻¹)	$A_{obs.}$ (cc · mole ⁻¹ · sec ⁻¹)	$A_{calc.}/A_{obs.}$
$H+H_2=H_2+H$	33.2	26.0	29.5	-22.3	300	1.6×10^{13}	1.1×10^{13} (9)	1
$Cl+H_2=ClH+H$	45.9	36.7	29.5	-20.3	298	0.5×10^{14}	1.8×10^{14} (9)	1/4
$H+HBr=H_2+Br$	48.8	26.0	45.2	-22.4	560	4.3×10^{13}	1.3×10^{13} (9)	3
$Br+H_2=BrH+H$	48.8	39.1	29.5	-19.8	499	1.6×10^{14}	0.8×10^{14} (9)	2
$H_2+I_2=2HI$	70.1	29.5	61.9	-21.3	700	1.5×10^{14}	2.0×10^{14} (10)	1
$Br_2+Cl_2=2BrCl$	90.8	58.7	53.2	-21.1	--	0.3×10^{14} (298K)	1.8×10^{14} (12) (room)	1/6
$H_2C:CH_2+H_2=C_2H_6$	54.7	52.7	29.5	-27.5	773	0.8×10^{13}	1.9×10^{13} (9)	1/2

10) 音在清輝, 触媒, 7, 78 (1951); K. Otozai, Scient. Papers Osaka Univ., No.20, 1951; K. Otozai, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 218 (1951).

11) M. Bodenstein, Z. Phys. Chem., 29, 295 (1889).

12) W. Jost, Z. phys. Chem., B14, 413 (1931).

13) R. K. Pease, J. Am. Chem. Soc., 54, 1876 (1932).

尙賦活エントロピーに関するこの研究は筆者達の一人が先に行つた賦活エネルギーに関する経験的研究¹⁰⁾と対をなすものである。

總 括

(1) 化学結合に注目して気体分子一般のエントロピーに関する新しい経験則を提出した。この法則は多くの気体分子について $\pm 2e.u.$ 以下の誤差でよく適合し，単原子分子及び二原子分子を特別の場合として含んでおり，又実測エントロピーの上限を与えるものである。

(2) 気体分子のエントロピーの実測値が本則による計算値より，過小の時はこの過小分をエントロピーの異常低下と名づけ，これを環生成エントロピー及び共鳴エントロピーとして解釈し，且つ夫々の値を与えた。その中でテクロヘキサンの環生成エントロピー $20.9 e.u.$ 及びベンゼンの共鳴エントロピー $4.2 e.u.$ は共に Bremner-Thomas の原子群法からの結論とよく一致した。

(3) 各種原子価構造間の共鳴効果による分子の安定化に対する共鳴エントロピーの貢献を考察し炭酸ガスの様な特別の場合には共鳴エントロピーの共鳴自由エネルギーに対する貢献は約 1 割に当ることを示した。

(4) 結合エントロピーなる量を提出した。

(5) 本則が従来原子群置換法を包含していることを示すために同法の二三の法則を本則から誘導した。

(6) 適当な仮定の下に化学反応の賦活エントロピーを本則を用いて算出する方法を提出し，これによつて数種の化学反応の頻度因子を計算し $3 \sim 1/6$ 倍の範囲で実測値との一致を見た。

本研究実施に際し貴重な御討論を戴いた千谷利三教授，冷徹な御批判をいただいた北海道大学堀内寿郎教授，並びにデータの集合に関して親切な御教示を与えられた関集三博士に対し厚く御礼申上げる。