



Title	青酸合成の研究(第五報)：青酸の生成仕事の算出
Author(s)	中村, 孝; NAKAMURA, Takashi
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 17-20
Issue Date	1951-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22419">https://hdl.handle.net/2115/22419</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P17-20.pdf



# 青酸合成の研究 (第五報)

青酸の生成仕事の算出<sup>\*</sup>)

中 村 孝

## Synthesis of Prussic Acid Part V

The Calculation of the Free Energy of Formation of Prussic Acid.

Takashi NAKAMURA

### Abstract

From the experimental value (the 4th report of this series) of the equilibrium constants for the reaction



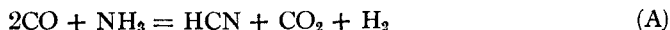
at 600°, 650° and 700°C., the free energy of formation of prussic acid at 25°C. is calculated by the statistical mechanical method. The partition functions used in the calculation are the Giauque-Overstreet type (J. A. C. S. 54, 1731) for H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and HCN, or the Haupt-Teller type (J. Chem. Phys. 7, 925) for NH<sub>3</sub>. The free energy of formation HCN so calculated is

28.70 ± 0.18 kcal at 25°C.

Finally the thermodynamic functions table of CO, as previously calculated by Giauque et al., is revised on the basis of the new spectroscopic data (A. H. Nielsen et al. (1947) and Herzberg et al. (1949)).

### 1. 緒 言

本報に於ては、先に<sup>1)</sup> 青酸合成反應、



の實驗結果を解析して求めた 600°, 650°, 700°C. に於ける同反應の平衡恆數  $K_p$  の實驗値 (第 1 表) よりして、25°C. に於ける青酸の生成仕事 (Bildungsarbeit) を算出する。

### 2. 方 法

よく知られたやうに平衡恆數  $K_p$  は統計力學的に次式で表はされる<sup>2)</sup>。

$$K_p = \frac{Q(\text{H}_2) \cdot Q(\text{CO}_2) \cdot Q(\text{HCN})}{[Q(\text{CO})]^2 \cdot Q(\text{NH}_3)} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\circ}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\text{但し} \quad \Delta E_0^\circ = E_0^\circ(\text{H}_2) + E_0^\circ(\text{CO}_2) + E_0^\circ(\text{HCN}) - 2E_0^\circ(\text{CO}) - E_0^\circ(\text{NH}_3)$$

<sup>\*</sup>) 觸媒研究所報告第 46 號

1) 堀内, 矢野, 金井: 觸媒, 第七輯 (昭 26) 8.

2) Kassel, Chem. Rev. 18, 277 (1936).

$E_0^{\circ}$  は各分子種の基底状態のエネルギー (1 mole 當り),  $Q$  は各分子種について夫々の基底状態をエネルギー零として算出された分配函数.

(1) 式右邊の計算値と上述の  $K_p$  の實驗値より恆數  $\Delta E_0^{\circ}$  の値を決めておけば, 同式により任意溫度に於ける  $K_p$ , 従つて反應 (A) の Standard free energy change  $\Delta F^{\circ} = -RT \ln K_p^{(3)}$  の値を算出しうる. 各化學種の生成仕事を  $B$  とすると, 明らかに

$$\Delta F^{\circ} = B(\text{HCN}) + B(\text{CO}_2) + B(\text{H}_2) - 2B(\text{CO}) - B(\text{NH}_3)$$

である故,  $\Delta F^{\circ}$  (25°C.) の計算値と既知の 25°C. の  $B(\text{CO}_2)$ ,  $B(\text{H}_2)$ ,  $B(\text{CO})$ ,  $B(\text{NH}_3)$  の諸値 (第 2 表) よりして, 25°C. に於ける青酸の生成仕事  $B(\text{HCN})$  が求められる.

第 1 表

溫 度	$K_p \times 10^3$
600°C.	6.29 ± 0.65
650°C.	7.18 ± 0.60
700°C.	8.50 ± 1.41

第 2 表<sup>4)</sup> (單位 kcal.)

$B(\text{CO}_2)$	-94.26 ± 0.12
$B(\text{CO})$	-32.88 ± 0.06
$B(\text{H}_2)$	0.000
$B(\text{NH}_3)$	-3.91

### 3. 分配函数 $Q$

(1) 式の分配函数  $Q$  の計算は,  $\text{NH}_3$  分子以外の二原子分子又は直線三原子分子に關するものは, Giauque 等の方法による<sup>3)5)</sup>. 即ち二原子分子の場合は, その廻轉振動の分配函数  $Q_{RV}$  を Mulholland-Giauque-Overstreet の展開式<sup>5)</sup>,

$$Q_{RV} = \sum_v \exp \left[ \left( \frac{B_v}{4} - \frac{D_v}{16} - \epsilon_v \right) \frac{1}{x} \right] \cdot \left( \frac{1}{12} + \frac{x}{B_v} + \frac{2D_v}{B_v^3} x^2 + \frac{12D_v^2}{B_v^5} x^3 \right), \quad \left( x = \frac{kT}{hc} \right), \quad (2)$$

を用ひて計算する. 但し本式は二原子分子の廻轉振動準位  $E_{v,J}$  の表式<sup>6)</sup>

$$E_{v,J} = \epsilon_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (\text{cm}^{-1} \text{ 單位にて})$$

但し ここに  $v, J$  は夫々振動及び廻轉の量子數,

$\epsilon_v$  (振動準位),  $B_v, D_v$  は分光學的に定められる恆數

より導かれたものである. 線型三原子分子の場合では (2) 式を擴張したものが使へる<sup>5a)</sup>. 但し

- 3) Lewis & Randall, "Thermodynamics", (1923).
- 4) Landolt, "Tabellen", Erg. II b 及び Erg. III c.  
並びに木下, 矢野, 佐藤: 觸媒, 第 5 輯, 60 頁參照.
- 5) Giauque & Overstreet, J. Am. Chem. Soc. 54, 1731 (1932).  
Johnston & Davis, ibid. 56, 271 (1934).  
Gordon & Barnes, J. Chem. Phys. 1, 297 (1933).
- 5a) Gordon, J. Chem. Phys. 3, 259 (1935).
- 6) Herzberg, "Molecular Spectra I. (Diatomic Molecules)", (1939).

青酸合成の研究

その場合振動の自由度が単一でなくなる爲に、色々の複雑性が伴なつてくることは免れない<sup>5a)</sup>  
<sup>10)</sup>。然し何れの場合でも、(2)式を用ひることにより、常温より數千度迄も安全に使へるやうな  
 分配函数  $Q$  が計算される<sup>2)5)7)</sup>。本計算にて  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $HCN$  分子に關する部分は、Giauque 等  
 のこれらに關する計算結果<sup>7)8)</sup>を引用した。CO 分子に關する計算は上記の方法により新しく  
 行つたものである(本稿〔補遺〕参照)。

$NH_3$  分子については、それが非線型多原子分子である爲に更に問題が複雑化して、(2)式  
 に相當するやうな式は使へない。本計算では  $Q_{RV}$  として、Haupt 及び Teller<sup>9)</sup> が  $NH_3$  の比熱  
 の計算に用ひて好結果を得た所の次式を用ひる。

$$Q_{RV} = \frac{1}{\sigma} \left( \frac{\pi x^3}{ABC} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \prod \left[ 1 - \exp(-\omega_i/x) \right]^{-1} \cdot \left[ \sum p_i \exp(-\epsilon_i/x) \right] \cdot (1 + \rho T) \quad (4)$$

本式で第一の因子は剛體廻轉子に對する分配函数<sup>\*</sup>)；第二のそれは  $NH_3$  分子の  $v_3 = 950 \text{ cm}^{-1}$   
 を除いた5つの基準振動に關するもの(調和振動子近似)；第三のものは  $v_3$  に關するもの——  
 即ち  $v_3 = 950 \text{ cm}^{-1}$  及びその倍音準位は Inversion doubling 構造<sup>10)</sup>を示す故、調和振動子近似  
 は妥當でなくて、 $\sum p_i \exp(-\epsilon_i/x)$  なる和でその分配函数を計算する、但し  $\epsilon_i$  としては  $0 \text{ cm}^{-1}$   
 (2),  $950 \text{ cm}^{-1}$  (2),  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (1),  $1910 \text{ cm}^{-1}$  (1),  $2380 \text{ cm}^{-1}$  (1),  $2860 \text{ cm}^{-1}$  (1),  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (1),  
 $3800 \text{ cm}^{-1}$  (1) といふ系列<sup>9)10)</sup> (括弧内の數字は Statistical weight  $p_i$ ) を採る<sup>\*\*)</sup>；最後の因子  
 $(1 + \rho T)$  は E. B. Wilson<sup>11)</sup> が彼の多原子分子の廻轉振動理論より導いた centrifugal stretching  
 effect に對する簡單な補正因子で、 $NH_3$  分子については恆數  $\rho$  は  $1.45 \times 10^{-5}$  を採ればよい<sup>11)</sup>。  
 他の  $NH_3$  の分子恆數には Dennison-Herzberg<sup>10)</sup> による次のものを採る； $A = 6.31 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B =$   
 $C = 9.94 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_1 = 3336 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 3414 \text{ cm}^{-1}$  (2),  $\omega_4 = 1630 \text{ cm}^{-1}$  (2)。

4. 計算結果

上述の計算結果よりして、前述の恆數  $\Delta E_0^0$  は第3表  
 の如く定まり、これよりして青酸の  $25^\circ\text{C}$ . に於ける生成  
 仕事は、

$$B(\text{HCN}) = 28.70 \pm 0.18 \text{ kcal/mole}^{***)}$$

と定められた。

第 3 表<sup>\*\*\*\*)</sup>

温 度	$\Delta E_0^0$ (kcal/mol)
600°C.	$1.267 \pm 0.178$
650°C.	$1.216 \pm 0.154$
700°C.	$1.061 \pm 0.321$
平 均	$1.217 \pm 0.044$

\*) ここに分光學的恆數  $A, B, C$  は慣性能率  $I_A, I_B, I_C$  と  $Ahc = \hbar^2/2I_A$  等の(但し  $\hbar = h/2\pi$ ) 關係がある故、  
 $(\pi x^3/ABC)^{\frac{1}{2}}$  は  $8\pi^2(2\pi kT)^{\frac{3}{2}}(I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}/h^3$  なる周知の表式に等しい。尙文献 10) の Herzberg の著書の第  
 7章參照のこと。

\*\*\*) このやうな doubling levels を探つて考へる場合の、分子の對稱數  $\sigma$  の問題に關しては Pitzer, J. Chem.  
 Phys. 7, 251 (1939) を參照のこと。

\*\*\*\*) Parks 及び Huffmann は他の方法で、 $B(\text{HCN}) = 28.67 \text{ kcal/mole}$  なる値を得てゐる。(Parks & Huffmann,  
 "Free Energies of Organic Compounds", p. 112 (1932)).

\*\*\*\*\*) 本表の平均値の欄に示す値は各温度に於て定つた  $\Delta E_0^0$  の値の、夫々の平均自乘誤差の逆数を重率として  
 求めた平均値並びにそれらの平均自乘誤差  $\epsilon = [\sum p v^2 / \sum p (n-1)]^{\frac{1}{2}}$ , ( $p$  は重率,  $v$  は殘差,  $n$  は實測値  
 の數) である。

補 遺

本計算は始め本研究所矢野武夫氏により企圖着手されたものであるが、其の後都合により現著者が引受け遂行した。

有益なる御注意を賜つた堀内教授及び矢野氏に感謝する。

補 遺

Giauque 等は前記の方法で CO の分光學的 free energy, entropy, 比熱を計算し、それらの 250° ~ 5000°K に互る數値表を與へてゐるが<sup>12)</sup>、彼等の基礎としてゐる CO の分子恆數のうち  $B_e = 1.853 \text{ cm}^{-1}$  は\*)、その後の種々の CO スペクトルの解析の結果に照してみても、小さきに過ぎる様で、よつて本稿の計算は次の data を基にして行つた。

$$\begin{aligned} \omega_e &= 2169.0 \text{ cm}^{-1}, & \omega_e x &= 13.22 \text{ cm}^{-1} \quad 13) \\ B_v &= 1.9314 - 0.0175 (v+1/2) \text{ cm}^{-1} \quad 14) \\ D_v &= 6.4_3 + 0.0_4 (v+1/2) \quad 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

この data によつて、Giauque 等の表を再計算した結果を第 4 表として添加する。

第 4 表

	$-(F^\circ - E_0^\circ)/T$	$S^\circ - S_0^\circ$	$C_p$		$-(F^\circ - E_0^\circ)/T$	$S^\circ - S_0^\circ$	$C_p$
250°	39.024	45.975	6.956	1500°	51.756	59.327	8.414
300°	40.291	47.242	6.962	2000°	53.970	61.784	8.659
400°	42.291	49.249	7.009	2500°	55.733	63.732	8.799
500°	43.846	50.823	7.117	3000°	57.205	65.345	8.892
600°	45.120	52.134	7.273	3500°	58.468	66.720	8.956
700°	46.204	53.267	7.448	4000°	59.576	67.920	9.007
800°	47.151	54.273	7.622	4500°	60.564	68.983	9.051
900°	47.993	55.180	7.785	5000°	61.455	61.940	9.090
1000°	48.754	56.008	7.928				

註 1)  $F^\circ$ ,  $S^\circ$  は核 spin の寄與を含まない。

2) 本表計算に用ひた自然恆數は Du Mond & Cohen, Rev. Mod. Phys. 20, 82(1947) による。

\*) Snow-Rideal-Birge による、文献 12) 参照。

7) H<sub>2</sub>: Giauque, J. Am. Chem. Soc. 52, 4816 (1930).

CO<sub>2</sub>: Kassel, ibid. 56, 1833 (1934).

HCN: Gordon, J. Chem. Phys. 5, 30 (1937).

8) Murphy, J. Chem. Phys. 5, 637 (1937).

9) Haupt & Teller, J. Chem. Phys. 7, 925 (1939).

10) Dennison, Rev. Mod. Phys. 12, 175 (1940).

Herzberg, "Infrared & Raman Spectra of Polyatomic molecules", (1945).

11) E. B. Wilson, J. Chem. Phys. 4, 526 (1936).

12) CO: Clayton & Giauque, J. Am. Chem. Soc. 54, 2620 (1933).

Clayton & Giauque, ibid. 55, 5071 (1934), (正誤表).

Johnston & Davis, ibid. 56, 271 (1934).

13) Lagemann, Nielsen & Dicket, Phys. Rev. 72, 284 (1947).

14) Herzberg & Rao, J. Chem. Phys. 17, 1099 (1949).