

# 高温度に用ふべき氣體の平均分子熱略近式

會員 山 本 祐 徳

## 摘 要

高温度に於て真に近い氣體分子熱の理論式よりその値を求め、この數値を用ひて平均分子熱の略近式を誘導した。略近式の形は  $\bar{C}_v = A - B/\Delta T$  とし ( $\Delta T$  は温度差)、各種氣體に就ての常數  $A$  及  $B$  を下記の如く算定した。

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO	CO	Cl <sub>2</sub>	HCl	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
A	6.272	6.946	6.731	6.677	6.810	6.948	6.380	12.614	12.890
B	1723	1495	1748	1195	1812	322	1275	3046	8255

## 目 次

緒 言	28	2) 實驗式	30
I 氣體分子熱式	28	II 平均分子熱式の建設	31
1) 理論式	28	結	33

## 緒 言

氣體の分子熱の測定は古くより多くの著者によつて行はれ、多數の實驗式が提示せられた。又一方 Einstein (1907), Nernst 及 Lindemann (1911), 或は Debye (1912) 氏等によつて展開せられた固體の比熱理論は、Bjerrum 氏 (1912) に依つて氣體分子熱に擴張せられたが、1924 年 Eucken 氏は低温度より高温度に互る理論式建設の基礎を固めた。爾來精密なる測定と相俟つて多くの著者により信すべき理論式が相繼いで發表せられ、我國に於ても恩師山家信次先生は夙にこの方面の研究に先鞭を着けられて火藥類特數計算の完璧を期せられたことは今更述ぶるまでもなく、我が火藥界は普ねくその惠澤に浴してゐる所である。然し理論分子熱式の取扱は稍煩鎖なるを免れず、他方火藥類の爆發温度は多くはその比較値を以て満足し得るものにもあれば簡易なる略近式も亦望ましいものである。筆者は此様な考から先年一略近式を考案したが、その後 Beyling 及 Drekopf 兩氏の著書<sup>1)</sup>に同様の形の式を見出した。B-D 兩氏の式は如何にして導かれたか、その原著を尋ねたるも筆者不學にして未だ尋ね得ず、即ち筆者の式も公表を遠慮してたゞ拙著<sup>2)</sup>中に計算用具として載せ置くに止めた。然るに最近隅山工學士が論文を草せられ<sup>3)</sup>、筆者の意見を質され且その論文中に筆者の式をも引用せられたるを以て、この機會に該式の導來を述べて隅山君に答へ且は先覺各位の御教示を仰がんとするものである。

## I. 氣體分子熱式

### 1) 理論式

Eucken 氏以後氣體の定積分子熱に就ては甚だ多數の理論式が提示せられた。今その形を

$$C_v = \frac{n}{2}R + m_1 PE\left(\frac{\theta_1}{T}\right) + m_2 PE\left(\frac{\theta_2}{T}\right) + m_3 PE\left(\frac{\theta_3}{T}\right) + \dots \quad (1)$$

1) Sprengstoffe u. Zündmittel, (1936) Berlin, S. 43.

2) 工業爆藥, (昭和 15 年) 國民工業學院 111 頁.

3) 本誌 17 頁.



$$PE\left(\frac{\theta}{T}\right) = R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \quad (2)$$

にて與ふるとき、(1) 式の右邊第 1 項は分子エネルギーの温度に關係せざる部分（直進及回轉）にして第 2 項以下は原子の振動エネルギーに關する部分なること云ふまでもない。

扱て分子の直進及回轉の自由度は原子數及原子結合状態によつて異り、次の如しとせられてゐる。

原子數	直進	回轉	計
1	3	0	3
2	3	2	5
3 (直線結合)	3	2	5
3 ( $\Delta$ 結合)	3	3	6

又運動論によれば自由度一つ毎に  $\frac{1}{2}kT$ 、或は 1 モル即ち  $L$  個の分子では  $\frac{1}{2}kLT = \frac{1}{2}RT$  のエネルギーが與へらるゝるを以て、自由度  $n$  に就ては  $\frac{n}{2}RT$  のエネルギーとなる。これ即ち (1) 式第 1 項の與ふる所にして 2 原子氣體にては  $\frac{5}{2}RT$ 、3 原子氣體にては  $\frac{5}{2}RT$  或は  $\frac{6}{2}RT$  である。

次に分子の振動のエネルギーはその重心點に關する原子の振動に起因するを以て單原子分子の場合には存在せず、2 原子分子では 1 原子の他原子に對する振動のみとせば自由度は  $1(m_1=1)$  である。3 原子分子の内例へば  $\text{CO}_2$  は C を中央に O をその左右に直線結合を有す。この結合線に直角方向には 2 自由度を有し赤外スペクトルに於ける波數  $\Delta\nu = 670 \text{ cm}^{-1}$  ならば  $m_1 PE(\theta_1/T) = 2PE(hc\Delta\nu/kT) = 2PE(1.432\Delta\nu/T) = 2PE(960/T)$ 、又中央の C に對する O 原子の非對稱振動は  $\Delta\nu = 2290 \text{ cm}^{-1}$  にしてその自由度は 1 ならば  $m_3 PE(\theta_3/T) = PE(3280/T)$ 。而して O 原子の對稱振動は Raman スペクトルより  $\Delta\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$  を得  $m_2 PE(\theta_2/T) = PE(1830/T)$ 。尙例へば  $\text{H}_2\text{O}$  の各原子は  $\Delta$  結合をなし振動の自由度は 3 である。

今各種 2 原子氣體及  $\text{CO}_2$  並に  $\text{H}_2\text{O}$  の分子熱理論式中に於ける  $m_1, m_2, m_3, \theta_1, \theta_2$  及  $\theta_3$  の値を列記すれば表 1 及表 2 の如し。

表 1 2 原子氣體の  $\theta_1$  ( $m_1=1$ )

$\text{H}_2$	5000 (E1),	6100 (E3),	5950 (W2),	5960 (J1),	6130 (J2)
$\text{O}_2$	2242 (M1),	2540 (E2),	2250 (E3),	2200 (W2),	2226 (J1), 2224 (J2)
$\text{N}_2$	3800 (E1),	3360 (M1),	3340 (W2),	3370 (J1),	3350 (E3, J2)
NO	2720 (E1),	2710 (M1),	2688 (J1),	2110 (E3),	2705 (J2)
CO	3100 (E1),	3090 (E2),	3063 (J1),	2080 (E3),	3085 (J2)
$\text{Cl}_2$	850 (E1),	790 (W2),	810 (J1),	801 (J2)	
HCl	4135 (A),	4150 (E1),	4200 (E3),	4130 (W2, J2)	

表 2  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  の分子熱特數

	$n$	$m_1$	$\theta_1$	$m_2$	$\theta_2$	$m_3$	$\theta_3$	著者	
$\text{CO}_2$	{	5	2	960	2	3400	—	E1	
		5	2	960	1	1830	1	3280	E1, E3, J1, J2
		6	2	974	1	1838	1	3367	M2



	$n$	$m_1$	$\theta_1$	$m_2$	$\theta_2$	$m_3$	$\theta_3$	著者
H <sub>2</sub> O	6	1	2292	1	5300	1	5370	H, M 2
	6	1	2300	2	5800			E 1
	6	5	5500					Y
	6	1	2280	2	5370			W 1
	6	1	2290	2	5420			W 2
	6	1	2291	2	5344			Y 1
	6	1	2290	1	5370	1	5510	Y 2

E1—A. Eucken & F. Fried: *Zs. f. Physik* 24, 36 (1924).

E2—A. Eucken & K. Lüde: *Zs. f. phys. Chem.* B 5, 413 (1929).

E3—A. Eucken & O. Mücke: 同上誌 B 18, 167 (1932).

M1—R. Mücke: *Zs. f. Physik* 42, 390 (1927).

M2—R. Mecke: *Zs. f. Phys. Chem.* B 16, 421 (1932); B 17, 1 (1932).

Y—N. Yamaga: *Pr c. Imp. Acad.* 4, 102-5 (1928).

W1—K. Wohl & P. Gunther: *Zs. f. Phys. Chem.* B 5, 257 (1929).

W2—K. Wohl & M. Magat: 同上誌 B 19, 117 (1932).

H—H. Hause: *Forsch. Geb. Ingenieurw.* 2, 319 (1931).

A—J. B. Austin: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3459 (1932).

J1—E. Justi: *Forsch. Geb. Ingenieurw.* 5, 134 (1934).

J2—E. Justi: *Spezif. Wärme, Enthalpie, Entropie etc.* (1938), Berlin, pp. 66-69.

## 2) 實驗式

氣體分子熱の測定は古くより Holborn, Henning, Partington, Shilling, Pier, Bjerrum 其他の諸氏に依つて行はれ

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad \left. \vphantom{C_p} \right\} (3)$$

或は  $c_p = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3 + \dots$

の形式を以て甚だ多くの實驗式が提示せられてゐる。何れも實驗的事實に基くものなれば、理論的根據は無けれどもかなり事實とよく一致する。今可なり高温度迄適用せられ得るものとして推稱せらるゝ所を擧ぐれば表 3 に示す如くである。

表 3 氣體分子熱實驗式

氣體	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ ( $T = ^\circ\text{K}$ )				溫度範圍 $^\circ\text{K}$	著者
	$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^8$	$d \times 10^9$		
H <sub>2</sub>	6.62	0.81			273—2500	K
	6.5	0.90			300—3000	LE
	6.85	0.28	0.22		300—2500	E
	6.88	0.066	0.279		300—2000	B
	6.9469	0.1999	4.808		300—1500	S
O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NO } CO, HCl }	6.5	1.0			300—3000	LE
	6.76	0.606	0.13		300—2500	E
O <sub>2</sub>	6.26	2.746	-0.770		300—2000	B
	6.0954	3.2533	-10.171		300—1500	S



氣體	$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$d \times 10^9$	温度範圍 °K	著者
N <sub>2</sub>	6.50	1.0	-0.345		300-3000	B
	6.4492	1.4125	-0.807		300-1500	S
NO	6.21	2.436	-0.612		300-2000	B
CO	6.60	1.20			273-2500	K
	6.25	2.091	-0.459		300-2000	B
	6.3424	1.8363	-2.801		300-1500	S
HCl	6.70	0.84			273-2000	K
	6.64	0.959	-0.057		300-2000	B
	6.7319	0.4325	3.697		300-1500	S
Cl <sub>2</sub>	7.4	1.0			300-2000	L
	8.28	0.56			273-2000	K
	8.58	0.3			300-2500	E
	7.5755	2.4244	-9.650		300-1500	S
CO <sub>2</sub>	7.0	7.1	-1.86		300-3000	L
	7.70	5.30	-0.86		300-2500	E
	5.07	16.30	-12.90	3.91	300-1600	E
	6.85	8.533	-2.475		300-2000	B
	6.3957	10.1933	-35.333		300-1500	S
H <sub>2</sub> O	8.81	-1.9	2.22		300-3000	L
	8.22	0.15	1.34		300-2500	E
	6.89	3.383	-0.343		300-2000	B
	7.1873	2.733	2.084		300-1500	S
	8.32	-0.653	2.1	-0.6145	300-3000	E 2

B.—W.M.D. Bryant Ind. Eng. Chem. 25, 820 (1933).

E.—E.D. Eastman: Tech. Paper No. 445; Bureau of Mines U.S. (1929).

E<sub>2</sub>—E.D. Eastman: Inf. Circ. No. 6337, Bureau of Mines U.S. (1930).

K—K. Kelley: Bulletin No. 371, Bureau of Mines U.S. (1934).

L—G. N. Lewis & M. Randall: J. Am. Chem. Soc. 34, 1128 (1912).

S—H. M. Spencer & J. L. Justice: 同上誌 56, 2311 (1934).

爰に Lewis 及 Randall 兩氏, E. D. Eastman 氏及 K. Kelley 氏は實測値に基き, Bryant 氏は主に Mecke 氏の理論式より又 Spencer 及 Justice 兩氏は Giauque 氏一派の氣體分光學的數値より分子熱値を求めて實驗式を導來せるものである。

## II. 平均分子熱式の建設

今  $T_1, T_2, \dots, T_n$  °K に於ける或る氣體の真正分子熱を  $C_1, C_2, \dots, C_n$  とし,  $T_1 T_2, T_2 T_3, \dots$  等の温度間隔を細かく採ればその間の平均分子熱  $\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots$  等は次の略近式によつて如何程にも精密に與へられ得る。

$$\left. \begin{aligned} \bar{C}_1 &= (C_2 T_2 - C_1 T_1) / (T_2 - T_1) \\ \bar{C}_2 &= (C_3 T_3 - C_2 T_2) / (T_3 - T_2) \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} (4)$$

平均分子熱式を實用する場合は常温と或る高温ととの間に適用し得ることが望ましい。即ち常温を  $T_1$  とすれば  $T_1T_2, T_1T_3, \dots, T_1T_n$  等の温度間隔に適用せらるゝ平均分子熱を求めたい。それは次の如くにして求められる。

$$\left. \begin{aligned} \bar{C}_I &= \bar{C}_1 = \frac{C_2T_2 - C_1T_1}{T_2 - T_1} \\ \bar{C}_{II} &= \frac{\bar{C}_1(T_2 - T_1) + \bar{C}_2(T_3 - T_2)}{T_3 - T_1} \\ \bar{C}_{III} &= \frac{\bar{C}_1(T_2 - T_1) + \bar{C}_2(T_3 - T_2) + \bar{C}_3(T_4 - T_3)}{T_4 - T_1} \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} (5)$$

依つて眞正分子熱  $C_1, C_2, \dots$  の値を理論式より求め上記の手續を行つて計算すれば夫々の温度範囲に於ける平均分子熱が得られる。然し既述の如く理論分子熱式は甚だ多く、その何れが最も眞に近きやの判定は筆者の能力では果し難いが、E. Justi 氏の論文(前出 J 1)は従來の諸式に批判を與へ検討を加へたるものにしてその値亦中庸を得たれば、茲には主として同式を引用することとした。之より計算せる眞正分子熱値  $C_v$  (即ち  $C_1, C_2, \dots$  等)は表 4 に示す如くである。

表 4 氣體分子熱  $C_v$  の値 (cal)

温度 °K	288	500	1000	2000	3000	4000	5000
H <sub>2</sub>	4.965	4.967	5.151	5.962	6.411	6.624	6.797
O <sub>2</sub>	4.988	5.438	6.300	6.758	6.862	6.900	6.962
N <sub>2</sub>	4.967	5.071	5.808	6.547	6.757	6.839	6.877
NO	4.979	5.222	6.073	6.672	6.801	6.875	6.913
CO	4.970	5.156	5.912	6.590	6.783	6.855	6.899
Cl <sub>2</sub>	6.015	6.558	6.843	6.925	6.940	6.945	6.950
HCl	4.965	4.999	5.522	6.365	6.662	6.770	6.840
CO <sub>2</sub>	6.801	8.730	11.023	12.317	12.630	12.751	12.816
H <sub>2</sub> O	5.958	5.978	7.200	11.433	13.508	14.458	14.946

表 4 の値を用ひ式 (4) 及 (5) より平均分子熱  $\bar{C}_v$  (即ち  $\bar{C}_I, \bar{C}_{II}, \dots$  等) を計算すれば表 5 の値を得る。

表 5 平均分子熱  $\bar{C}_v$  の値 (cal)

温度範囲 °K	288—2000	288—3000	288—4000	288—5000
H <sub>2</sub>	5.346	5.663	5.895	6.086
O <sub>2</sub>	6.204	6.431	6.552	6.427
N <sub>2</sub>	5.828	6.137	6.216	6.356
NO	6.010	6.278	6.428	6.531
CO	5.873	6.204	6.370	6.473
Cl <sub>2</sub>	6.778	6.831	6.861	6.879
HCl	5.614	5.945	6.153	6.284
CO <sub>2</sub>	11.050	11.585	11.883	12.067
H <sub>2</sub> O	8.203	9.816	10.950	11.694



こゝに得たる  $\bar{C}_v$  の値と温度差 (或は温度上昇度)  $\Delta T$  との関係は圖形上に於て

$$\bar{C}_v = A - B/\Delta T$$

にて表さるゝに近い (但し  $\text{Cl}_2$  のみがこの形式から若干外れる). 依て温度差を  $200^\circ$  間隔に採つて  $\bar{C}_v$  を求め、之を上式に入れて最小自乗法により常數  $A$  及  $B$  を定むれば表 6 の數値を得た.

表 6 氣體平均分子熱式  $\bar{C}_v = A - B/\Delta T$

	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{NO}$	$\text{CO}$	$\text{Cl}_2$	$\text{HCl}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
$A$	6.272	6.946	6.731	6.677	6.810	6.948	6.380	12.614	12.890
$B$	1723	1495	1748	1195	1812	322	1275	3046	8255

$\Delta T$  は既述の如く温度差なれば眞の温度  $T$  は  $T = \Delta T + 288^\circ\text{K}$  である.

### 結

筆者は平均分子熱式として  $\bar{C}_v = A - B/\Delta T$  なる形の一式を得た. 本式を用ふれば火藥類の爆發温度の略近計算は頗る簡易に行ふことが出来る<sup>1)</sup>. 即ち火藥類の成分物質の生成熱を  $f$ , 爆發生成物の生成熱を  $p$ , 減熱効果を  $q$  とすれば爆發熱  $Q$  は

$$Q = \sum f - \sum p - \sum q$$

而してこの熱量は爆發生成系の各物質にその分子熱の割合に分配せられて温度を  $\Delta T$  だけ上昇せしむるが故に

$$Q = \sum x\bar{C}_v \times \Delta T = \sum xA\Delta T - \sum xB$$

$$\therefore \Delta T = (\sum f + \sum xB - \sum p - \sum q) / \sum xA$$

この計算は單に四則のみにて済む.

この考案は昭和 8 年 10 月より 10 年 9 月に至る間日本學術振興會奨助による火藥類の爆發反應に及ぼす添加物の效果の研究に於ける特數計算のために行つたものである. 茲に謹みて同會の厚意に感謝を捧げる. 本篇は同會へ報告せるものゝ一部に若干加筆し, 要は筆者に相談を寄せられたる隅山君への返書に代へたものに過ぎない. 終りに筆者の行ひしより更に遙かに刻銘なる勞作を企てられた隅山君に敬意を表する. (昭和 16 年 12 月)

1) 計算の術路は拙著工業爆藥 (前出) 108—112 頁に掲げた.