琉球大学学術リポジトリ

キンヒドロン生成における反応熱測定について 熱力学的諸量の分光化学的研究(第二報)

メタデータ	言語:
	出版者: 琉球大学文理学部
	公開日: 2011-11-14
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 当真, 嗣徳, 石川, 順正, Tôma, Shitoku, Ishikawa,
	Junsei
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/22191

熱力学的諸量の分光化学的研究(第**二**報)

当 真 嗣 徳・石 川 順 正

# Study on the Heat Function of Quinhydrone

-Study on Stoichiometry in Thermodynamics by the Method of Spectra-

(II)

Shitoku TÔMA and Junsei ISHIKAWA

### Summary

Visible absorption spectra were taken between 420 and 520 millimicrons in various temperatures with the aqueous solution of p-Quinone, Hydroquinone and these mixtures. We have done a comparative study of equilibrium constants for reactions which

were determineded by Bensi and Hilde Brand's, Nagakura's and other methods.

According to the method and datas of Benesi and Hilde Brand's, we obtained the heat of reaction and the entropy change as 5377 cal/mole and -18.18 e. u./mole respectively.

### 緒言

パラキノンとハイドロキノンよりキンヒドロンを生成する反応についての平衡恒数,エンタ ルピー変化量,エントロピー変化量等の熱力学的諸量を求める事は坪村<sup>1)</sup>, 関<sup>2)3)</sup>によつて研究 されている.

坪村は分光光度計による吸収測定から求め、関は精密な恒温槽<sup>4)</sup> による溶解熱の測定と蒸気 圧の測定から、この反応の反応熱を求めている. 坪村は 20 °C と 49 °C における吸収測定から Benesi and Hildebrand<sup>5)</sup> の式を用いて平衡恒数を求め  $\triangle H = -RT_1 \cdot T_2/(T_1 - T_2) \cdot lnK_1/K_2$ の熱力学的式を用いて反応熱を求めた.

筆者等は坪村の方法にならつて 10 ℃, 20 ℃, 35 ℃ において吸収測定を行いこれに坪村の 測定結果も入れて最小自乗法<sup>6)</sup>によつて平衡恒数,及び反応熱を求めた.両氏の結果と凡そ一 致した結果が得られたので報告する.又,各成分の濃度測定から平衡恒数を求める事について 検討した.

### 実 験

A. 用いた試薬.

1. Pーキ ノ ン:

一級品をベンゼンにより数回再結晶して用いた.

- ハイドロキノン: 一級品をベンゼンとメタノールの等容混合物により数回再結晶して用いた.
- 3. 溶 媒:
   0.05M の HClag. を用い塩酸は関東化学製特級品をそのまゝ用いた。
- B. 吸収測定は日立製 E P U-2 A 型分光光電光度計で巾1 cm 石英セルを用いた. 温度調節 は附属の thermospacer を用いた.

C. 溶液調製.

- 溶媒: 蒸溜水 478c.c. に12規定濃塩酸 2c.c. を加え 0.05M を得る.
- 2. Pーキノン(以下これをQ.と称す)0.1427g を秤量しメスフラスコにより100c.c. にと かすと 0.0132M を得る.
- ハイドロキノン(以下これを H. Q.と称す) 3.6703g を秤量しこれに溶媒を加えて100
   c.c. にすると <sup>1</sup>/<sub>3</sub> M を得る.

 $\frac{1}{3}$ MのH.Q.溶液12c.c. に溶媒4c.c. を加えると $\frac{1}{4}$ Mを得る、同様な操作で $\frac{1}{5}$ M,  $\frac{1}{6}$ M,  $\frac{1}{7}$ M,  $\frac{1}{8}$ M,  $\frac{1}{9}$ M,  $\frac{1}{10}$ M,  $\frac{1}{11}$ M, のH.Q.溶液を調製した.

D. 操 作.

- 1. Q. の 0. 0132M 溶液に等容の溶媒を加えて吸収測定を行う.
- 2. 各濃度の H.Q. 溶液に等容の溶媒を加えて吸収測定を行う.
- 3. 各濃度のH.Q.溶液に等容の0.0132MのQ.溶液を加えて吸収測定を行う.
- 1. 附属の thermospacer に恒温槽より水を環流せしめ10℃, 20℃, 35℃ について同様な 測定を繰り返した.

### 結果及び考察

10.5 °C±1.5° において各濃度の H. Q. 溶液と 0.0132M の Q. 溶液との混合液の吸収を Fig. 1 に示す. この際  $\frac{1}{7}$  M 以上の濃度においてはキンヒドロンの結晶が微量 析出したので  $\frac{1}{8}$  M 以下の濃度についての測定結果を示す. Fig. 1 の曲線 1, 2, 3, 4 の測定結果を Table 1 よ り Table 4 迄に示す.

19.85 °C±0.35° において各濃度の H. Q. 溶液と 0.0132M の Q. 溶液との混合液の吸収を Fig. 2 に示す、この際  $\frac{1}{4}$  M 以下の濃度においては結晶析出は見られなかつた.

Fig. 2 の曲線1,2,3 は夫々 H. Q. 液の濃度  $\frac{1}{4}$  M,  $\frac{1}{5}$  M,  $\frac{1}{6}$  M と 0.0132M の Q. 液との等 容混合液の吸収にして、同じく Fig. 2 の曲線 4,5,6,7,8 の測定結果を Table 6 より Table 10 迄に示す.

35.0 ℃±1.2° において各濃度の H. Q. 溶液と 0.0132M の Q. 溶液との混合液 の 吸収を Fig. 3 にその測定結果を Table 12 より Table 15 迄に示す.

12







Curve 1: H. Q. (1/4M) + Q. (0.0132M)

The observed data are tabulated in table 12. Curve 2: H. Q. (1/5M) + Q. (0.0132M)

The observed data are tabulated in table 13. Curve 3: H. Q. (1/6M) + Q. (0.0132M)

The observed data are tabulated in table 14. Curve 4: H. Q. (1/7M) + Q. (0.0132M)

The observed data are tabulated in table 15.

Benesi and Hildebrand<sup>5)</sup>の式を次に示す.

$$\frac{C_Q^0}{d_x} = \frac{1}{K \cdot C_B \cdot \varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon}$$

玆に  $C_Q^\circ$  は Q. の初濃度

*C*<sub>B</sub> は H. Q. の初濃度

d<sub>x</sub> は分子化合物キンヒドロンの吸光度

ε は分子化合物の分子吸光係数

K は平衡恒数である.

- $d_x$ を求むるに分子化合物と成分分子の吸収領域が相当に重なるので坪村<sup>1)</sup>の方法に従って  $d_x = d_{obs} - d_Q - d_B$ . で求めた.
- 玆に dobs. は各種濃度の H. Q. 液と 0.0132M の Q. 液の等容混合液の観測吸光度である.

dq は 0.0066M の Q.液の吸光度

d<sub>B</sub>は H.Q.液の吸光度である.

 $d_B$  は特に小さく 35°C に於てはこれを無視した.或る温度においての K を求むるに坪村は 各波長について K を求めこれを平均している.筆者等は各波長について  $d_x-d_Q$  を調べ 480 m $\mu$  附近でこれが極大になつたので 480m $\mu$  についての  $C_Q^Q/d_x$  を Benesi and Hildebrand の 式に代入し各濃度についての式から最小自乗法で K と  $\frac{1}{2}$  を求めた. 10.5 °C±1.5° に於てこれ等の測定結果を Table 1 から Table 4 迄に示す.  $d_x$  の極大が 440m $\mu$  附近にあることは坪村の結果と一致している.

Wave length	dobs.	dq	$d_B$	$d_x$	$d_x - d_Q$	$C_Q^0/d_x$
420 mµ	0.466	0.147	0.015	0.304	0.157	
430	0.475	0.145	0.016	0.314	0.169	
440	0.470	0.131	0.015	0.324	0.193	
450	0.448	0.109	0.015	0.324	0.215	
460	0.414	0.080	0.015	0.319	0.239	
470	0.370	0.054	0.016	0.300	0.246	0.02200
480	0.339	0.034	0.015	0.290	0.256	0.02276
490	0.302	0.020	0.015	0.267	0.247	
500	0.274	0.018	0.014	0.242	0.224	
510	0.244	0.010	0.015	0.219	0.209	
520	0.238	0.011	0.013	0.214	0.203	

Table 1.  $\frac{1}{8}$  M H.Q.+0.0132M Q.

# Table 2. $\frac{1}{9}$ M H.Q.+0.0132M Q.

		•				
Wave length	dobs.	dq	$d_B$	$d_x$	$d_x - d_Q$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0. 429	0.147	0.014	0.268	0.121	
430	0.442	0.145	0.014	0.283	0.138	
440	0.432	0.131	0.011	0.290	0.159	
450	0.414	0.109	0.012	0.293	0.184	
460	0.376	0.080	0.013	0.283	0.203	
470	0.340	0.054	0.015	0.271	0.217	0.02435
480	0.318	0.034	0.015	0.269	0.235	0.02454
490	0.273	0.020	0.010	0.243	0.223	
500	0.242	0.018	0.009	0.215	0. 197	
510	0.222	0.010	0.010	0.202	0.192	
520	0.198	0.011	0.015	0.172	0.161	
ι I						

Table 3.  $\frac{1}{10}$  M H.Q.+0.0132M Q.

Wave length	dobs.	dq	dB	$d_x$	$d_x - d_Q$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.404	0.147	0.015	0.242	0.095	
430	0. 428	0.145	0.015	0.268	0.123	
440	0.410	0.131	0.011	0.268	0.137	
450	0.390	0.109	0.015	0.266	0.157	
460	0.358	0.080	0.014	0.264	0.184	
470	0.318	0.054	0.014	0.250	0.196	0.02640
480	0.292	0.034	0.015	0.243	0.209	0.02716
490	0.250	0.020	0.015	0.215	0.195	
500	0.324	0.018	0.012	0.204	0.186	
510	0.204	0.010	0.017	0.177	0.167	
520	0.184	0.011	0.015	0.158	0.162	

Wave length	dobs.	dq	dB	$d_x$	$d_x - dq$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0. 389	0.147	0.014	0.228	0.081	
430	0.404	0.145	0.014	0.245	0.100	
440	0.388	0.131	0.010	0.247	0.116	3
450	0.372	0.109	0.014	0.249	0.140	
460	0.324	0.080	0.012	0.232	0.152	
470	0.295	0.054	0.014	0. 227	0. 173	0.02907
480	0.264	0.034	0.013	0.217	0.183	0.03041
490	0.240	0.020	0.014	0.206	0.186	
500	0.213	0.018	0.014	0. 181	0. 163	
510	0.190	0.010	0.017	0.163	0.153	
520	0.172	0.011	0.015	0.146	0.135	

Table 4.  $\frac{1}{11}$  M H.Q. +0.0132M Q.

Table 1~4; 6~10; 12~15 give the observed data.

Notations mean as follows:

- $d_{obs}$ : the observed absorbance with the equivolume mixture of Quinon and Hydroquinon.
- dq : the observed absorbance with the aqueous solution of 0.0066 M. Quinon.
- $d_B$  : the observed absorbance with the various concentrations of Hydroquinon.

#### $d_x = d_{obs} - dq - dB$

. This is considered as the absorbance of the complex.  $C^{\theta}_{Q}$  : the initial concentration of Quinon.

これら 4 つの測定値, 即ち H. Q. 液の濃度が  $\frac{1}{8}$  M,  $\frac{1}{9}$  M,  $\frac{1}{10}$  M,  $\frac{1}{11}$  Mの溶液とQ. 液の等容混 合溶液の 480m $\mu$  における吸光度測定から  $C_Q^0/d_x$  を求め  $\frac{1}{C_B}$ =16, 18, 20, 22 と共に Benesi and Hildebrand の式に代入し最小自乗法で K と  $\frac{1}{\varepsilon}$  を次の如く求めた.

$$K=1.506$$
  $\frac{1}{\varepsilon}=0.00193$ 

Benesi and Hildebrand の式で  $\frac{1}{\varepsilon} = a$  で表し測定値を代入すれば,

$$0.02276 = a \left(\frac{16}{K} + 1\right) \qquad \alpha_1 = 0.02276 - a \left(\frac{16}{K} + 1\right) \\ 0.02454 = a \left(\frac{18}{K} + 1\right) \qquad \alpha_2 = 0.02454 - a \left(\frac{18}{K} + 1\right) \\ 0.02716 = a \left(\frac{20}{K} + 1\right) \qquad \alpha_3 = 0.02716 - a \left(\frac{20}{K} + 1\right) \\ 0.03041 = a \left(\frac{22}{K} + 1\right) \qquad \alpha_4 = 0.03041 - a \left(\frac{22}{K} + 1\right) \\ \end{array}$$

 $F = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 + \alpha_4^2$ の右辺を求め  $\frac{\partial F}{\partial a} = 0$ より

## 琉球大学文理学部紀要(理学篇)

実験誤差を予想して  $\frac{1}{\epsilon}$  =0.00190 として, これを Benesi and Hildebrand の式に代入して Kを求めると,

$0.02276 = \frac{16}{K} \times 0.00190 + 0.00190$		<b>K=1.</b> 457
$0.02454 = \frac{18}{K} \times 0.00190 + 0.00190$		<i>K</i> =1.511
$0.02716 = \frac{20}{K} \times 0.00190 + 0.00190$		<b>K</b> =1.504
$0.03041 = \frac{22}{K} \times 0.00190 + 0.00190$		K=1.466
	Av.	K = 1.484

これは  $R \ln K$  と  $\frac{1}{T}$  のグラフで坪村の測定直線上にのる. K=1.484とすると 470m $\mu$  における  $C_Q^0/d_x$  の価及び対応する  $\frac{1}{C_B}$  を Benesi and Hildebrand の式に代入して  $\frac{1}{\varepsilon}$  を求めると Table 5 の如くになり  $\frac{1}{\varepsilon}=0.001846$  と求められる.

$C_Q^0/dx$	$\frac{1}{C_B}$	$\frac{1}{\varepsilon}$
. 02200	16	0.001867
0. 02435	18	0.001855
. 02640	20	0.001824
. 02907	22	0.001837

19.85 °C±0.35° においての測定結果を Table 6 から Table 10 迄に示す.

Wave length	dohs.	dq	dB	$d_x$	$d_x - dq$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.408	0. 131	0.009	0.268	0. 137	
430	0. 412	0.1315	0.009	0.2715	0.140	
440	0.406	0.1215	0.010	0.2745	0. 153	
450	0.380	0.0975	0.007	0.2755	0.178	
460	0.350	0.0745	0.009	0. 2665	0. 192	
470	0.310	0.045	0.007	0.258	0.213	0.02558
480	0.279	0.032	0.008	0. 239	0.207	
490	0.250	0.019	0.007	0.224	0.205	
500	0.227	0.015	0.009	0.203	0.188	
510	0.207	0.010	0.009	0.188	0.178	
520	0.180	0.009	0.009	0.162	0.153	

Table 6.  $\frac{1}{7}$  M H.Q.+0.0132M Q.

Table 7.  $\frac{1}{8}$  M H.Q.+0.0132M Q.

Wave length	dobs.	dq	$d_B$	$d_x$	$d_x - dq$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.378	0. 131	0.005	0.242	0. 111	
430	0.385	0.1315	0.005	0.2585	0.127	
440	0.375	0. 1215	0.005	0.2485	0.127	
450	0. 353	0.0975	0.005	0.2505	0.153	
460	0.312	0.0745	0.005	0.2325	0.158	
470	0.282	0.045	0.004	0.233	0.188	0.02833
480	0.255	0.032	0.004	0.219	0. 187	
490	0. 232	0.019	0.005	0.208	0.189	
500	0.207	0.015	0.005	0. 187	0.172	
510	0. 185	0.010	0.005	0.170	0.160	
520	0.160	0.009	0.006	0.145	0.136	

Table 8.  $\frac{1}{9}$  M H.Q.+0.0132M Q.

		U				
Wave leng <b>t</b> h	$d_{obs.}$	dq	d <sub>B</sub>	$d_x$	$d_x - d_Q$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.353	0. 131	0.008	0.214	0.083	
430	0.362	0. 1315	0.009	0.2215	0.090	
440	0.354	0. 1215	0.010	0. 2225	0.101	
450	0.328	0.0975	0.009	0. 2215	0.124	
460	0.292	0.0745	0.008	0.2095	0.135	
470	0.260	0.045	0.009	0.206	0.161	0.03204
480	0.230	0.032	0.009	0.189	0.157	
490	0.206	0.019	0.008	0.179	0.160	
500	0.187	0.015	0.008	0.164	0.149	
510	0.167	0.010	0.009	0.148	0.138	
520	0.146	0.009	0.009	0.128	0.119	

Wave length	dobs.	dq	$d_B$	$d_x$	$d_x - dq$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.328	0.131	0.008	0. 189	0.058	
430	0.332	0.1315	0.009	0. 1915	0.060	
440	0.327	0.1215	0.010	0.1955	0.074	
450	0.298	0.0975	0.009	0. 1915	0.094	
460	0.266	0.0745	0.008	0. 1835	0.109	
470	0.234	0.045	0.009	0.180	0.135	0.03667
480	0.206	0.032	0.009	0.165	0.133	
490	0.184	0.019	0.008	0.157	0.138	
500	0.166	0.015	0.008	0.143	0.128	
510	0.150	0.010	0.009	0. 131	0.121	
520	0.128	0.009	0.009	0.110	0.101	

Table 9.  $\frac{1}{10}$  M H.Q. +0.0132 M Q.

Table 10.  $\frac{1}{11}$  M H.Q. +0.0132M Q.

		7.1				
Wave length	dobs.	dq	dB	dx	$d_x - d_Q$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.318	0. 131	0.009	0.178	0.047	
430	0.325	0. 1315	0.009	0. 1845	0.053	
440	0.318	0. 1215	0.006	0.1905	0.069	
450	0.290	0.0975	0.009	0.1835	0.086	
460	0.255	0.0745	0.007	0.1735	0.099	
470	0.222	0.045	0.005	0.172	0.127	0.03837
480	0. 197	0.032	0.006	0. 159	0.127	
490	0.175	0.019	0.005	0.151	0.132	
500	0.164	0.015	0.005	0.144	0.129	
510	0.147	0.010	0.009	0.128	0.118	
520	0.127	0.009	0.010	0.108	0.099	

この際  $d_x - d_q$  の極大は 470m $\mu$  にある. 10.5 °C における 470m $\mu$  での  $\frac{1}{\varepsilon} = 0.001846$  であった. この価を19.85 °C にそのまゝ用いて19.85 °C における470m $\mu$  での  $C_q^0/d_x$  及び対応する  $\frac{1}{C_B}$  と共に Benesi and Hildebrand の式に代入して K を求めると Table 11 に示す如く K=1.095 が得られる.

これは坪村の測定値20 ℃ において K=1.06とよく一 致している.

35.0°C±1.2°においての測定結果を Table 12 から Table 15 迄に示す. H. Q.液の吸収は無視した.  $d_x - d_q$ の極大は 470m $\mu$  にある. 470m $\mu$  における  $C_q^0/d_x$ の測定値と対応する  $\frac{1}{C_B}$ 即ち8, 10, 12, 14, を Benesi and Hildebrand の式に代入し最小自乗法 によつて K と  $\frac{1}{e}$ を求め次の結果が得られた.

$$K=0.700$$
  $\frac{1}{\epsilon}=0.001207$ 

$C_Q^0/d_x$	$1/C_B$	K
0. 02558	14	1.089
0.02833	16	1.115
0.03204	18	1.100
0.03667	20	1.060
0.03837	22	1.112

Av. K=1.095

これも  $R \ln K$  と  $\frac{1}{T}$  のグラフで坪村の測定直線上にのる.

Wave length	dobs.	dą	$d_x$	$d_x - dq$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.594	0.150	0. 444	0.294	
430	0.608	0.150	0.458	0.308	
440	0.599	0.134	0.465	0.331	1
450	0.570	0.110	0.460	0.350	
460	0.528	0.081	0.447	0.366	
470	0.485	0.054	0. 431	0.377	0.01531
480	0. 441	0.035	0.406	0.371	
490	0.398	0.020	0.378	0.358	
500	0.360	0.016	0.344	0.328	
510	0.321	0.012	0.309	0.297	
520	0.282	0.010	0.272	0.262	

Table 12.  $\frac{1}{4}\,\mathrm{M}$  H.Q.+0.0132M Q.

# Table 13. $\frac{1}{5}$ M H.Q.+0.0132M Q.

Wave length	dobs.	dq	$d_x$	$d_x - d_Q$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0.520	0. 150	0.370	0.220	
430	0.530	0.150	0.380	0.230	
440	0.520	0.134	0.386	0.252	
450	0.492	0.110	0.382	0.272	
460	0.452	0.081	0.371	0.290	
470	0.419	0.054	0.365	0.311	0.01808
480	0.378	0.035	0.343	0.308	
490	0.343	0.020	0.323	0.303	
500	0.303	0.016	0.287	0.271	
510	0.272	0.012	0.260	0.248	
520	0.242	0.010	0.232	0.222	

Table 14. 
$$\frac{1}{6}$$
 M H. Q. +0.0132M Q.

Wave length	dobs.	dq	$d_x$	$d_x - dq$	$C_Q^0/dx$
420mµ	0.462	0.150	0. 312	0.162	
430	0. 470	0.150	0.320	0.170	
440	0.460	0.134	0.326	0.192	
450	0. 430	0.110	0.320	0.210	
460	0.393	0.081	0.312	0.231	
470	0.357	0.054	0.303	0.249	0.02178
480	0.318	0.035	0.283	0.248	
490	0.285	0.020	0.265	0.245	
500	0.254	0.016	0.238	0.222	
510	0.226	0.012	0.214	0.202	
520	0.204	0.010	0.194	0.184	

Wave length	dobs.	$d_Q$	$d_x$	$d_x - d_Q$	$C_Q^0/d_x$
420mµ	0. 414	0.150	0.264	0.114	
430	0.430	0.150	0.280	0.130	
440	0. 417	0.134	0.283	0.149	
450	0.389	0.110	0.279	0.169	
460	0.350	0.081	0.269	0.188	
470	0.312	0.054	0.258	0.204	0.02558
480	0.280	0.035	0.245	0.210	
490	0.247	0.020	0.227	0.207	
500	0.219	0.016	0.203	0.187	
510	0.200	0.012	0.188	0.176	
520	0.173	0.010	0.163	0.153	

Table 15.  $\frac{1}{7}$  M H. Q. +0.0132M Q.

長倉の方法でによれば

$$K = \frac{C'_{D}(k-k_{0}) + C_{D}(k_{0}-k')}{C_{D} \cdot C'_{D}(k'-k)}$$

玆に K は平衡恒数

 $C_D$  及び  $C'_D$  は Proton donor の初濃度でここでは H.Q.の初濃度である.

k 及び k' は夫々の濃度における分子化合物の吸光度で今の場合 dx である.

k<sub>0</sub> は Proton acceptor (今の場合Q.) の吸光度である.

10.5°C において Table 1 より 480mµ に対し

 $C_D = \frac{1}{16}$ k = 0.290 $k_0 = 0.034$ Table 3  $\sharp$  9 $C'_D = \frac{1}{20}$ k' = 0.243

これらの価を長倉の式に代入してKを求めると K=1.79 これは Benesi and Hil debrand の式から求めた結果 K=1.484 とほぼ一致している. 35.0°C 470mµ において Table 12 より

> $C_D = \frac{1}{8}$  k=0.431  $k_0=0.054$ Table 13  $\downarrow$  b  $C'_D = \frac{1}{10}$  k'=0.365

これらの価を長倉の式に代入して K を求めると K=1.42

これも Benesi and Hildebrand の式から求めた結果 K=0.70 と凡その一致を示す. 平衡恒数の温度変化からエンタルピー変化量を求めるに Benesi and Hildebrand の式によつ て得られた結果を用うることにする.

K=1.484
1.06
0.700
0.48

20℃と49℃における価は坪村1)の測定値を引用した.

熱力学的関係により  $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\wedge H}{RI^2}$ 茲に  $\triangle H$ はエンタルビー増加量で吸熱を正としている. T は絶対温度, R は気体恒数である. 狭い温度間隔では  $\triangle H$  は一定と見られる故積分して  $\ln K = -\frac{\triangle H}{RT} + J'$ 

 $\therefore R \ln K = \frac{-\triangle H}{T} + J$ 

玆に J は積分常数で、エントロピー変化量を表わす、 恒圧自由エネルギーの変化量を  $\triangle G$  とし、 エントロピーの変化量を  $\triangle S$  とすれば、

$$\triangle G = \triangle H - T \cdot \triangle S$$
  

$$\Rightarrow \quad \triangle G = -RT \ln K$$
  

$$\therefore \quad \triangle S = \frac{\triangle H - \triangle G}{T} = \frac{\triangle H}{T} + R \ln K$$

 $\therefore R \ln K = \frac{-\triangle H}{T} + \triangle S$ 

. 前述の積分常数 J はエントロピーの増加量を与える。
 各温度での平衡 恒数 K の測定値につい
 て R In K を求めると Table 16 の如く

になる. 縦軸に  $R \ln K$  横軸に  $\frac{1}{T}$  をと って Plot すれば直線が得られる. Fig.4 にこれを示す.



Table 16.

temp °C	K	$\frac{1}{T}$	R ln K
10.5	1.484	0.003526	0.78412
20	1.06	0.003412	0. 11577
35	0.700	0.003246	-0.70851
49	0.48	0.003105	-1.45801

Table. 16 gives the calculated values of the equilibrium constant (K) at various temperature (T.)R denotes the gas constant. The diagram is shown in Fig. 4.

Table 16 における 
$$R \ln K$$
と対応する  $rac{1}{T}$ を $R \ln K = rac{- riangle H}{T} + J$ 

に代入し4つの測定値を用いて最小自乗法で ー $\triangle H$  とJを求めると

> $- \triangle H = 5377$  cal/mole  $J = \triangle S = -18.18$  e.u./mole

反応熱  $(- \triangle H)$  については坪村, 関等の測定とよく一致している. 関<sup>3)</sup>等は  $\triangle H_{form.}$  at 24°C=-5.387±0.042 K cal/mole を報じている. 亦, 結晶について

```
\triangle S_{form.} at 24 °C = -6.28 e.u./mole
```

を報じている.

長倉<sup>7)</sup>は沃度と triethylamine の分子化合物形成に対するエントロピー変化量として 25 °C に ついての吸収測定より -23.5 e.u./mole を得ている。筆者等の測定もこの種の分子化合物形成 のエントロピー変化量としてほぼ妥当な価と思われる。 標準生成エントロピー<sup>8)</sup>の価は

 $P - \neq J \vee$   $C_6 H_4 O_2$  38.9 e.u./mole

  $n \neq F = \pm J \vee$   $C_6 H_6 O_2$  33.5

  $\neq \vee \vdash F = \vee$   $C_{12} H_{10} O_4$  70.1

 $\therefore \quad C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2 = C_{12}H_{10}O_4$ 

における.

 $\triangle S = 70.1 - (38.9 + 33.5) = -2.3 \text{ e.u./mole}$ 

これは関等の結晶についての測定と凡そ一致を示す. 坪村<sup>1)</sup>の報ずるように結晶の場合と溶液の場合とでは結合の仕方が異るために大きな差異を示したものと思われる.

Fig. 4 より 25 °C  $\left(\frac{1}{T} = 0.003355\right)$  において

 $R \ln K = -0.14$ 

:.  $\triangle G = -RT \ln K = 298.1 \times 0.14 = 41.7 \ cal/mole$ 

亦一方, エントロピー変化量より

 $\triangle G = \triangle H - T \cdot \triangle S = -5377 + 298.1 \times 18.18 = 40$  cal/mole 標準生成自由エネルギー<sup>9)</sup>の価は

 P-キノン
 -21.41 K cal/mole

 ハイドロキノン
 -52.70

 キンヒドロン
 -77.19

 $\therefore C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2 = C_{12}H_{10}O_4$ 

における  $\triangle G = -3.08$  Kcal/mole

関<sup>3)</sup>等は  $\triangle G_{form.}$  at 24°C-3.67 Kcal/mole を報じているがよく一致している。これは結晶における価であるが溶液について求めた筆者等の価とかなりの差が見られる。反応系が空気中で不安定なため実験が困難で好ましい結果が得られなかつた。

芝田等<sup>10)</sup> 及び島<sup>11)</sup>による方法によつて検討してみた・キンヒドロン(以下Q.H.と称す)の 結晶構造に関し大崎と松田はX線回折により P-キノンとハイドロキノンが水素結合によつて 交互に積み重ねられた形をしていると報じている<sup>1)</sup>.

L. Michaelis and S. Granick<sup>12)</sup>は種々の濃度における吸収スペクトルの測定から,溶液内において1:1の結合で分子化合物を生ずることを報じている.

 $H.Q. +Q. \stackrel{\longrightarrow}{\longrightarrow} Q.H.$   $K = \frac{{}^{\dagger}[Q.H.]}{[H.Q.] \cdot [Q.]}$ (1)

玆で Q.H. はキンヒドロン

H.Q. はハイドロキノン

Q. はパラキノンを表わし[]は溶液内における濃度を表わす。活量係数による補 正は行わなかつた。 今 H.Q. 及び Q. の初濃度を夫々 [H.Q.]。及び [Q.]。で表わせば

$$[H, Q]_{0} = [H, Q] + [Q, H]$$
(2)

$$[Q_{.}]_{0} = [Q_{.}] + [Q_{.}H_{.}] \cdots (3)$$

(2) 及び(3)より

 $[H. Q.] = [H. Q.]_0 - [Q. H.]$ 

 $[Q.] = [Q.]_0 - [Q.H.]$ 

これらを(1)へ代入すれば

$$K = \frac{[Q. H.]}{\{[H. Q.]_0 - [Q. H.]\} \{[Q.]_0 - [Q. H.]\}}$$
  

$$\therefore [H. Q.]_0 [Q.]_0 - [Q. H.] \{[H. Q.]_0 + [Q.]_0\} + [Q. H.]^2 = \frac{[Q. H.]}{K}$$
  

$$\therefore [Q. H.]^2 - [Q. H.] \{[H. Q.]_0 + [Q.]_0 + \frac{1}{K} \} + [H. Q.]_0 [Q.]_0 = 0$$

両辺を [Q.H.] で割れば

$$\begin{bmatrix} Q, H, ] - \left\{ \llbracket H, Q, ]_0 + \llbracket Q, ]_0 + \frac{1}{K} \right\} + \frac{\llbracket H, Q, ]_0 \llbracket Q, ]_0}{\llbracket Q, H, ]} = 0$$
  
$$\therefore Z \equiv \begin{bmatrix} Q, H, ] + \llbracket Q, ]_0 \left\{ \frac{\llbracket H, Q, ]_0}{\llbracket Q, H, ]} - 1 \right\} = \llbracket H, Q, ]_0 + \frac{1}{K} \qquad (4)$$

この左辺 Z を実測しこれを縦座標にとり横座標に [H.Q.]。をとつて Plot すれば 45° 勾配の直線が得られる筈である.

[H. Q.]<sub>0</sub>→0 における縦座標から  $\frac{1}{K}$ を得る. '10.5° C においては Table 1 より Table 4 迄で 480mµ において  $d_x - d_q$  が極大になる故 480mµ について着目し [Q.]<sub>0</sub>=0.0066 M を 一定にして [H. Q.]<sub>0</sub> を  $\frac{1}{16}$  M,  $\frac{1}{18}$  M,  $\frac{1}{20}$  M,  $\frac{1}{22}$  M の場合の  $d_x$ を測定し, これを縦座標に とり対応する [H. Q.]<sub>0</sub> を横座標にとつて Plot してみる.

$\llbracket H. Q.  brace_0$	$d_{x}$	$\bigtriangleup$
$\frac{1}{16} = 0.0625$	0.290	0 021
$\frac{1}{18} = 0.0555$	0.269	0.021
$\frac{1}{20} = 0.0500$	0.243	0. 020
$\frac{1}{22} = 0.0454$	0.217	0.020

玆に △ は相隣る d<sub>a</sub> 間の差を表わす.その結果を Fig. 5 に示す.

[H.Q.]。の低濃度において凡そ Beer 則に従つて直線配列をするが濃度の増加と共に漸次飽和 曲線に近づく事が知られる.

24



Hydroquinon of various concentrations.

Fig. 5 において飽和曲線を破線の如く求まれば反応完結における [Q.H.] が

[Q.H.]=[Q.]<sub>0</sub>=0.0066M として求まり、その際の  $d_x$  は飽和値より実測される、 従つて Beer 則により各測定吸光度  $d_x$  における生成 [Q.H.] が求まり(4)の左辺 Z が求 まり、従つて K が求まる筈であるが [H.Q.]<sub>0</sub> の濃度を上げてゆくとキンヒドロンが結晶析出 して実験困難なため成功しなかつた.

### 文 献

- 1) Hiroshi Tsubomura; Bull. Chem. Soc. Japan. 26 304 (1953)
- 2) 関 集三;科学 22 416 (1952)
- 3) Keisuke Suzuki and Syûzô Seki; Bull. Chem. Soc. Japan. 26 372 (1953)
- 4) Syûzô Seki and Keisuke Suzuki; Bull. Chem. Soc. Japan. 26 63 (1953)
- 5) H. A. Benesi and J. H. Hildebrand; J. Am. Chem. Soc. 71 2703 (1949)
- 6) "Experimental Physical Chemistry" P. 370 by F. Daniels et. al. Mc. Graw-Hill Comp. (1949)
- 7) S. Nagakura; J. Am. Chem. Soc. 80 520 (1958)
- 8) 日本化学会編;化学便覧 P. 747
- 9) 日本化学会編;化学便覧 P. 744
- 10) Kazuo Shibata and Tazuhiko Noguchi ; Bull. Chem. Soc. Japan. 26 197 (1953)
- 11) 岛 正子;日.化.誌. 79 1037 (1958)
- 12) L. Michaelis and S. Granick; J. Am. Chem. Soc. 66 1023 (1944)