液相化学平衡組成の計算法*

森 川 清**

要旨： 最近豊富に蓄積されてきた気体あるいは蒸気の熱力学的の数値を用いて熱力学的数値の少ない液相反応の平衡組成を計算する方法を述べる。気液両相が蒸発平衡に在り、また気相は理想気体、液相は理想溶液として取り扱えるものとする、次式が導かれる。

$$K_p = K_N(l) \cdot K_{v.p.}$$

ここに K_p は気相反応の分圧平衡恒数、 $K_N(l)$ は液相反応の分子率平衡恒数、 $K_{v.p.}$ は蒸気圧平衡恒数と名づける新函数で、反応に与かる成分の蒸気圧を以て平衡恒数と同様に表わした比例項である。 $K_N(l)$ は温度一定なれば一定値となる定数で、これより液相の化学平衡組成、平衡反応率、与反応系の全圧力も計算できる。結局気相反応の分圧平衡恒数 K_p と各成分の蒸気圧の数値から液相反応の化学平衡の状態を計算することができることになる。

緒 言

最近簡単な無機および有機化合物特に各種炭化水素の蒸気の熱力学的数値は多数蓄積整理されているので¹⁾、気相反応の化学平衡組成の計算は容易になった。しかし液体の数値はなお貧弱で、たとえあったとしても常温附近の数値しか見当たらないのが普通である。したがって入手容易な蒸気の熱力学的数値と蒸気圧の数値から、液相の化学平衡組成を計算する方法とその適用例を報告しようと思う。

気相の化学平衡恒数と蒸気圧より液相の化学平衡を計算する式

いま与えられた系が気液両相より成り、両相の間には蒸発平衡がなりたち、各相においては化学平衡が成立しているものとする。また気相は理想気体、液相は理想溶液として取扱えるものと仮定する。

$$aA + bB = cC + dD \quad (1)$$

理想溶液においては Raoult の法則により成分 A, B, C, D の気相における分圧 $\bar{P}_A, \bar{P}_B, \bar{P}_C, \bar{P}_D$ はそれぞれその液相における分子率 x_A, x_B, x_C, x_D とその蒸気圧 P_A, P_B, P_C, P_D との積に相等しい。

$$\bar{P}_A = x_A P_A, \quad \bar{P}_B = x_B P_B \quad (2)$$

したがって分圧平衡恒数 K_p は

$$K_p = \frac{\bar{P}_C^c \cdot \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \times \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_N(l) \cdot K_{v.p.} \quad (3)$$

ここに $K_N(l)$: 液相の分子率平衡恒数

$K_{v.p.}$: 蒸気圧平衡恒数と名づける新函数

K_p は温度一定なれば一定値、 $K_{v.p.}$ は蒸気圧の比であるから、これも温度一定なれば一定値である。したがって $K_N(l)$ は一定温度では一定値となる。

一方気相の化学平衡については

$$K_p = K_N(v) \cdot \pi^{dn} \quad (4)$$

ここに $K_N(v)$: 気相の分子率平衡恒数

π : 全圧力 atm

dn : 与化学反応方程式におけるモル数の代数和、すなわち $(c+d)-(a+b)$

(4) 式よりあきらかなように $K_N(v)$ は温度および全圧力により変化する。(3), (4) 式より

$$K_N(l)/K_N(v) = \pi^{dn}/K_{v.p.} \quad (5)$$

次に気液両相が蒸発平衡および化学平衡に在る場合の自由度 F を検討すると、相の数 P は 2 であるから

$$F = C + 2 - P = C \quad (6)$$

すなわち自由度は独立成分の数しかない。したがって各独立成分の比を決めると残された自由度は 1 つしかない。したがって温度を決めれば系の他の性質はすべておのずから決定されることとなる。 $K_{v.p.}$ なる新函数を吟味してみる。

Table 1 Variation of $\log K_{v.p.}$ with Temp. and No. of C atoms in the Polymerization of n -Olefins.

$\log K_{v.p.}$	500°K	600°K	700°K
$\log (P_{O20}/P_{O20}^2)$	-2.310	-2.419	-2.552
$\log (P_{O30}/P_{O10} \cdot P_{O20})$	-2.420	-2.550	-2.718

* 昭和 29 年 6 月 12 日受理

** 東京工業大学

いまオレフィンの重合反応を例にとって新函数 $K_{v.p.}$ を吟味してみる。

$$2n - C_{10}H_{20} = n - C_{20}H_{40}, \\ n - C_{10}H_{20} + n - C_{20}H_{40} = n - C_{30}H_{60} \quad (7)$$

$$\log K_{v.p.} = \log \frac{P_{C_{20}}}{P_{C_{10}}^2}, \\ \log K_{v.p.} = \log \frac{P_{C_{30}}}{P_{C_{10}} \cdot P_{C_{20}}} \quad (8)$$

500, 600, 700°K における計算結果を示すと第1表のごとくであって $\log K_{v.p.}$ の値は温度およびC数により著しく変化しない。

次に圧力の影響を検討する。高圧下の平衡を論ずる場合は圧力の代りに逃散能 Fugacity を用いるのがよいとされている²⁾。

- いま $\bar{f}_i$: 気相および液相中任意成分 i の逃散能
 f_{ni} : 任意成分 i が純粋液体として与系と同温 T , 同圧 π 下に在ると仮定した場合の逃散能 (高圧下の蒸気圧に対応)
 f_i : 純粋液体 i の与温度 T における逃散能 (正常蒸気圧に対応)
 $K_{f\pi} : F_{ni}$ をもって平衡恒数と同様に表わした比例項 ($K_{v.p.}$ に対応)

逃散能の法則により

$$\bar{f}_i = x_i \cdot f_{ni} \quad (9)$$

$$K_{f\pi} = \frac{x_D^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \times \frac{f_{\pi D}^c \cdot f_{\pi D}^d}{f_{\pi A}^a \cdot f_{\pi B}^b} \\ = KN(l) \cdot K_{f\pi} \quad (10)$$

f_{ni} は次式により全圧力 π , 正常蒸気圧 P_i , 温度 $T^\circ K$ 圧力 $\pi \sim P_i$ 間の平均分子容 v_i から計算される³⁾。

$$f_{ni} = f_i \cdot e^{-\frac{v_i(\pi - P_i)}{RT}} \quad (11)$$

計 算 例 1

上述の計算式を実際の反応例について検証してみよう。

実際の反応は原料が純物質なれば反応内容が複雑であり, 反応が簡単なれば原料が混合物であったりして, 簡単な適例は少ない。以下著者の研究した実験結果について適用を試みる。

撫順頁岩軽油の高圧気相水素添加分解においては反応筒の前に予備水素添加筒を置き固定触媒により液相水素添加を行って成功を収めた⁴⁾。この予備水素添加の反応条件を示すと反応温度 300~370°C, 反応圧力 200 atm であって, 高温高圧下の蒸発率も計算したところ乾点以下であって, 反応相は液相であると結論された。原料軽油は約 40% のオレフィンを含むが, この予備水素添加工程にて大部分水添飽和されるが, 完全には水素添加さ

れないことがわかった。この実験結果に対し平衡論的検討を加えてみる。

いま気相における分圧を $\bar{P}$, 分子率を y とし, 液相における分子率を x , 蒸気圧を P とし, 脚符 P, O をもってパラフィン, オレフィンを表わせば

$$\bar{P}_P = y_P \pi = x_P P_P \quad (13)$$

$$\bar{P}_O = y_O \pi = x_O P_O \quad (14)$$

$$\therefore \frac{y_P}{y_O} = \frac{x_P}{x_O} \times \frac{P_P}{P_O} \quad (15)$$

さて同一炭素数のパラフィン, オレフィンの蒸気圧 P_P, P_O はほぼ相等しいから

$$P_P/P_O \cong 1 \quad \therefore y_P/y_O \cong x_P/x_O \quad (16)$$

すなわち本例においては気液両相におけるパラフィンとオレフィンの比はほぼ相等しい。しかるに前記高圧水素添加の反応条件下ではオレフィン蒸気の水添飽和によるパラフィン蒸気生成反応の平衡は 100% 生成系パラフィン側に偏っている。

したがって液相反応においても 100% 生成系に向って進行するはずである。したがって大部分水添されるが一部残るといふ実験結果は平衡論的理由によるものでないことがわかる。予備水添筒内では温度の上昇とともに蒸発率を増大する。蒸発した蒸気は水素とともに気泡として触媒と接触せず上昇し (筒内の固定触媒は液状油膜で被覆されているので気泡と触媒とは直接接触しない) 数 10 秒で筒内を通過する。したがって蒸発した蒸気中のオレフィンの水添飽和は起り難い。これがたとえ予備水添筒を設置しても原料軽油中のオレフィンが 100% 水添飽和されない理由であった⁴⁾。

計 算 例 2

撫順の精製頁岩軽油 (230~280°C 溜分, オレフィン含量約 40%) を活性白土約 10% とともに数時間加熱すると軽油中のオレフィンが重合する。加熱生成油を透過して白土を除いたのも真空分留して重合油を採取し, その要素価, 粘度, 粘度指数, 比重, 分子量などの物性定数を測定した。その結果軽油中のオレフィンが重合して Dimer, Trimer を生成するものであることがわかった。反応温度と収率との関係を調べたところ 150°C 附近より相当の速度で重合し, 200°C 以上温度の上昇とともに次第に収率を増大して約 250°C 附近にて最高値 25~30% (対原料油) に達するが, 250°C 以上においては温度の上昇とともに収率が急激に減少した。反応系の圧力は溜分の高低により異なるが 200°C 附近では常圧下で進行し (逆流冷却器を附すればたりる), 250~300°C では数気圧となるので加圧釜を要した。

Table 2 Equilibrium Conversion of Dimer and Trimer Formation in the Liquid Phase Polymerization of Higher *n*-Olefins in the Presence of 1.5 times Saturate Hydrocarbons

No.		500°K	600°K	700°K
1	$2n-1-C_{10}H_{20}=n-1-C_{20}H_{40}$ $\log K_p$	0.781	-0.627	-1.626
2	$2n-1-C_{14}H_{28}=n-1-C_{28}H_{56}$ $\log K_p$	"	"	"
3	Difference between $\log K_f$ of <i>n</i> -1-Olefin and $\log K_f$ of <i>n</i> -2-, <i>n</i> -3-Olefins	-0.723	-0.550	-0.418
4	$2n-2-C_{14}H_{28}=n-2-C_{28}H_{56}$ $\log K_p$	+0.058	-1.177	-2.044
5	$\log K_{v.p.}=\log \{P_{O_{28}}/P_{O_{14}}\}$	-2.286	-2.358	-2.510
6	$\log K_{N(1)}$ of Reaction No. 4 above $=\log K_p-\log K_{v.p.}$	+2.344	+1.181	+0.466
7	$-\log n$, <i>n</i> (No. of monomer isomers)=15	-1.176	-1.176	-1.176
8	$\log K'_{N(1)}=\log K_{N(1)}-\log n$	+1.168	+0.005	-0.710
9	Equilibrium conversion x (mol fraction) of Dimer formation, <i>n</i> =15	0.767	0.400	0.126
10	Equilibrium conversion x of Dimer and Trimer formation, <i>n</i> =15	0.852	0.416	0.126
11	Yields of Polymers for Reactants $x \times 40$ %	34	16.6	5.0

初め反応温度の上昇とともに重合油収率の増加したのは反応速度の向上に基くものと説明しうるが、なぜ 250 °C 附近にて収率に極大値を生ずるのか？ この極大値がなぜ 40% でないのか？ 高温にて収率の減少するのはオレフィンの重合反応が発熱反応で高温では平衡が不利となるためであると定性的に理解しうるが、なぜ 250 °C 以上で収率の低下が始まるのか？ 以下本報の計算式を利用し計算を行って定量的説明を試みよう。

1) 反応模型の設定

平衡論的考察の Key point は可及的精確な最近の熱力学的数値 (標準生成自由エネルギー ΔF°_f , 標準生成反応の平衡恒数 K_f など) を使用することと可及的真相に近い反応模型を設定して計算を試みることである。

頁岩軽油, ガソリンの性状, 水素添加その他の研究から頁岩油中のオレフィンの主成分は正オレフィンかあるいは分岐度の低いオレフィンであると結論されている。原料軽油の溜出温度からみてその成分炭化水素の炭素数を C_{13} , C_{14} , C_{15} と推定する。原料軽油中のオレフィンの主成分を正オレフィンとし, その C=C 結合は炭素鎖の端になく, 端より中に在るものと推定する。その理由は *n*-1-オレフィンの K_f は *n*-2-オレフィン, *n*-3-オレフィンに比して相当小さいこと, 頁岩油は 600 °C 附近の乾溜生成物であるから C=C の位置は平衡論的要求にしたがって分布しているであろうと考えられることに基く。この C=C 結合の位置の異性体を C_{13} , C_{14} , C_{15} につき各 5 箇とすると, 原料軽油中に存在するオレフィンの分子種は $3 \times 5 = 15$ 箇となる。

以上の考察から K_f その他を計算するための代表反応

を次のごとく定める (*n*-2-オレフィン, *n*-3-オレフィンの $\log K_f$ は近似している)。

2) 代表反応の平衡恒数 K_p

n-1-オレフィンの $\log K_f$ の値は C_{20} まで与えられているが, *n*-2-オレフィン, *n*-3-オレフィンなどの $\log K_f$ の値は C_6 までしか与えられていない。よって同型反応は近似した熱力学的函数値を有するという通則を利用して代表反応の $\log K_p$ を求めることにする。

高級 *n*-1-オレフィンの $\log K_f$ は CH_2 1 箇増すごとに一定値 ($\Delta \log K_f$) を増加して行く。したがって高級 *n*-1-オレフィンの重合反応の $\log K_p$ の値は C 数に無関係に一定値をとる。いま *n*-1- $C_{10}H_{20}$ の重合による *n*-1- $C_{20}H_{40}$ の生成反応の $\log K_p$ を与反応各成分の $\log K_f^{1)}$ の代数和として求めると第 2 表第 1 行の数値となる。この $\log K_p$ の値はこのまま代表反応の $\log K_p$ の値 (第 2 表第 2 行) として採用しうる。

次に *n*-ヘキセン各異性体の $\log K_f^{1)}$ の値を比較すると C=C が端にある *n*-1-ヘキセンよりも中にある *n*-2-ヘキセン, *n*-3-ヘキセンの方がかなり大きく安定である。しかも *n*-2- と *n*-3- との値の差は比較的小さい。

いま *n*-1-ヘキセンと *n*-シス-2-, *n*-トランス-2-, *n*-シス-3-, *n*-トランス-3-ヘキセンとの差が *n*- $C_{14}H_{28}$ の場合にも存在するとして代表反応の $\log K_p$ を求めたのが第 2 表第 4 行の数値である。

3) Dimer 生成反応の分子率平衡恒数と平衡反応率

との関係

いま恒温恒圧反応系にて当初原系はオレフィン 40%，飽和炭化水素 I（不活性成分）60%よりなるものとする。 n 箇あるオレフィンの各分子種がいずれも初め 2 モル宛存在しその中 $2x$ モルが反応して Dimer を生成し平衡に達したとする（ n 箇のオレフィンの重合反応の K_p はいずれも相等しいと仮定する）。平衡混合物中の各分子種のモル数を示すと

化学反応	A	B	I	計
$2A_1 = B_1$	$2-2x$	x	3	$5-x$
$2A_2 = B_2$	$2-2x$	x	3	$5-x$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$2A_n = B_n$	$2-2x$	x	3	$5-x$
	$n(2-2x)$	nx	$3n$	$n(5-x)$

各成分の分子率

$$N = \frac{(2-2x)}{n(5-x)} \quad \frac{x}{n(5-x)} \quad \frac{3}{n(5-x)} \quad \frac{1}{n}$$

ここに A : monomer

B : Dimer

I : 不活性成分

x : 平衡反応分率

$$K_N = \frac{N_{B1}}{N_{A1}^2} = \frac{N_{B2}}{N_{A2}^2} = \dots = \frac{N_{Bn}}{N_{An}^2} = \frac{nx(5-x)}{(2-2x)^2} \quad (19)$$

オレフィンの分子種 1 箇の場合の分子率平衡恒数 K_N' は

$$K_N' = \frac{x(5-x)}{(2-2x)^2} \quad (20)$$

(19) と (20) とより

$$K_N + n = K_N'$$

あるいは $\log K_N - \log n = \log K_N'$ (21)

(21) 式からあきらかなように分子種が n 箇存在する場合の各オレフィンの分子率平衡恒数 K_N は分子種 1 箇の場合の分子率平衡恒数 K_N' の n 倍に等しい。別報⁶⁾ にしたがってオレフィンの分子種 1 箇のとき x と K_N' との関係曲線を作成しておけば、これを利用して分子種

Fig. 1 Relation between Polymerization Temp. and Conversions of Monomers.

n 箇のときの平衡反応率 x の値をただちに読み取ることができる。第 2 表第 5 行の $\log K_{v.p.}$ は $n-C_{14}H_{28}$, $n-C_{28}H_{56}$ の蒸気圧から求めた数値である。第 6 行は $\log K_p - \log K_{v.p.}$ として求めた $\log K_{N(1)}$ の値を示したものである。第 8 行の値は $\log K_{N(1)}$ から $\log n$, ($n=15$) を引いた値で上述の $\log K_N'$ に当る。

第 9 行は $\log K_N'$ と x との関係曲線から求めた平衡反応率 x の値である。

上の反応模型は Dimer の生成のみを考えたから未だ事実と相違している。よって次に Dimer, Trimer の生成を考えることにしよう。いまオレフィンの分子種 1 箇の場合を採り上げる。 n 箇共存する場合は上述のごとく 1 箇の場合から計算できるからである。

$$2A = B \quad (22)$$

$$A + B = C \quad (23)$$

Monomer, Dimer, Trimer の分子率を N_A , N_B , N_C とすると,

$$K_N = N_B/N_A^2 = N_C/N_A N_B \quad (24)$$

$$N_B = K_N N_A^2, \quad N_C = K_N^2 N_A^3 \quad (24)$$

$$N_A + N_B + N_C + N_I = 1 \quad (25)$$

Dimer 1 分子は monomer 2 分子より, Trimer 1 分子は monomer 3 分子から生成されるので, 当初の monomer A と不活性成分 I とのモル比は

$$\frac{N_A + 2N_B + 3N_C}{N_I} = \frac{2}{3} \quad (26)$$

(24), (26) を (25) 式に代入すると ($0 < N_A < 0.4$)

$$2.5N_A + 4K_N \cdot N_A^2 + 5.5K_N^2 \cdot N_A^3 - 1 = 0 \quad (27)$$

$$x = 1 - \{N_A / (N_A + 2N_B + 3N_C)\} \quad (28)$$

(27) 式に第 2 表第 8 行の $\log K_N'$ の値を代入して解けば N_A の値がえられる。この N_A の値を (28) 式に入れると平衡反応率 x の値がえられる。第 2 表第 10 行の値はこのようにして求めた値である。Dimer のみを生成する場合の x と, Dimer のほかに Trimer を生成する場合の x とを比較すると, K_N の値が大きい場合は後者の方が大きい, K_N の値が小さくなると両者の値はほとんど等しくなる。

平衡反応率 x にオレフィンの含有率 40% を乗ずれば重合油の収率 (対原料油%) がえられる (第 2 表第 11 行)。

4) オレフィンの分子種の数と収率との関係

オレフィン重合においてイソオレフィンも存在し重合に与かると仮定し $n=30$ とした場合およびオレフィンの C 数を C_{10} に小さくした場合について上述の計算を繰返し一括比較表および図に示すと第 3 表および第 1 図のごとくである。

5) 計算結果の考察

1. 不飽和軽油の重合による重合油の理論収率は重合

Table 3 Relation between yields of polymers and Numbers of Olefin Isomers in the Liquid Phase Polymerization in the presence of 1.5 times Saturate Hydrocarbons.

Olefin Reactants		227	250	306	327	427°C
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$ No. of Olefin Isomers $n=15$	$\log K_{N'}(l)$	1.168	—	—	0.005	-0.710
	x (mole fraction)	0.852	—	—	0.416	0.126
	Yields of Polymers %	34	29	20	16.6	5.0
	Total pressure π atm	0.48	—	—	3.8	—
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$ $n=30$	$\log K_{N'}(l)$	0.867	—	—	-0.296	-1.011
	x (mole fraction)	0.78	—	—	0.256	0.068
	Yields of Polymers %	31	25	14	10.2	2.7
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{20}$ $n=15$	$\log K_{N'}(l)$	1.302	—	—	+0.201	-0.505
	x (mole fraction)	0.88	—	—	0.54	0.81
	Yields of Polymers %	35	32	25	21.6	7.2
	Total pressure π atm	4.0	—	—	14	—

Note x : Equilibrium conversion of monomers, mole fraction.
 $K_{N'}(l)$: Mole fraction equilibrium constant in the liquid Phase reaction. Polymers denote dimers and trimers.
Yields of Polymers were expressed as % for reactants which contained 40% of Olefins.

温度の上昇とともに減少する。250°C 附近の平衡反応率を内挿して求めると 64~71% であるから実測最高収率からの計算値 63~75% とほぼ一致する。したがって 250°C 以下の低温部における温度上昇に伴う収率増加は反応速度の上昇に由来するものであり、250°C 以上の高温部における昇温に伴う収率減少は平衡論的要求に基因するものである。

2. 原料軽油の溜分を狭くすると含有されるオレフィンの分子種数が少くなるから重合油の理論収率はやや増加する。

3. 反応系の全圧の計算値も実際の測定値をよく説明する。

結局、頁岩軽油を活性白土で液相重合する実験結果は本報による計算によって定量的に説明されたのみならず、工業的に重要な因子を明確に把握することができた。

Nomenclature

- K_p : Partial pressure equilibrium constant.
 $K_{N(v)}$: Mole fraction equilibrium constant in the vapor phase.
 $K_{N(l)}$: Mole fraction equilibrium constant in the liquid phase.
 K_N : Mole fraction equil. const., number of Olefin isomers being n pieces.
 $K_{N'}$: Mol fraction equil. const., number of olefin isomer being single.

$K_{v.p.}$: Vapor pressure equil. const., new function proposed.

I : Inert component in the reaction

P_A, P_B : Normal vapor pressure of component A, B... respectively.

$\bar{P}_A, \bar{P}_B$: Partial pressure of component A, B... respectively.

N_A, N_B : Mole fraction of component A, B... respectively.

n : Number of Olefin isomers.

x : Equilibrium conversion (mole fraction)

x_A, x_B : Mole fraction of component A, B... in the liquid phase respectively.

y_A, y_B : Mole fraction of component A, B... in the vapor phase respectively.

π : Total. pressure, atm.

Reference

- 1) American Petroleum Institute Research Project 44, Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Carnegie Press, 1953)
- 2) Souders, Selheimer & Brown, Ind. Eng. Chem., 24, (1932); Hougen & Watson, Chemical Process Principles, John Wiley & Sons, Inc., 1943, 629.
- 3) Hougen & Watson, ibid, 623
- 4) Morikawa & Takagi: This J. 18, 120 (1954)
- 5) K. Morikawa: "Chart to read Equilibrium Conversion from Equilibrium Constant", will be published shortly in this Journal.

Method of Calculation of Equilibrium Conversions of Liquid Phase Reactions

Kiyoshi Morikawa*

Accurate thermodynamic data of simple gases and vapors of various kinds of hydrocarbons have been accumulated and are available nowadays in the tabulated forms ; and yet the similar data for liquid state are still very scanty and so they are not available for equilibrium calculations.

Consider the gas phase and the liquid phase, both of which exist in the vaporization equilibrium as well as in the chemical equilibrium within each phase ; and, furthermore, assume the ideal behaviors of gas phase (ideal gas) and liquid phase (ideal solution) ; and, then, the following simple equation can be very easily derived from Rault's law.

$$K_p = K_{N(l)} \cdot K_{v.p.}$$

$$\text{or } \log K_p = \log K_{N(l)} + \log K_{v.p.}$$

Here K_p : partial pressure equilibrium constant.

$K_{N(l)}$: mole fraction equilibrium constant in the liquid phase reaction.

$K_{v.p.}$: new function named vapor pressure equilibrium constant, which is expressed in the same way as the equilibrium constant, by means of vapor pressure of each component in the given reaction.

$K_{N(l)}$ and $K_{v.p.}$ are the unique function of temperature, and are independent of the total pressure of the reaction system.

It was found that the variation of $\log K_{v.p.}$ with temperature and with number of carbon atoms of reactants and products in the same kinds of reaction was rather small as exemplified in Table 1

$\log K_p$ of the reaction can be calculated from the equilibrium constant of formation of each reactant and product in the vapor state, $\log K_f$, and $\log K_{v.p.}$ from the vapor pressure datum of each liquid component concerned, and thus the values of $\log K_{N(l)}$ can be calculated from the available thermodynamic data.

In the case of liquid reactions under high pressure, the pressures may be replaced by fugacities and thus better results may be expected.

* Tokyo Institute of Technology

問題解決の鍵は？

われわれが研究室あるいは工場で研究試験する場合、どうして問題を解決する方法を見出そうかと苦心する。ここにいう方法とはもちろん科学技術的な方法であるが、その前に思考的方法論に考慮すべき問題があるのではないだろうか？ 問題とは解決困難な現象である。この現象が発生した原因は何か？ 原因を追求すると幾多の因子が考えられるが、その内どれが重要な支配因子であるかを究明する。これがためには適当な科学技術上の方法を撰択使用して実験を行い計算をする。そうして問題を支配する主要因子とその作用機構がはっきりになれば、問題を解決する対策は自ら生れ、ここに問題は解決し、しばしば科学技術は飛躍的に向上する。約言すれば問題を支配する主要な因子をあきらかにすることが問題

を解決する鍵の一つであると思う。われわれの先輩は皆こうした苦心を払い、こうした方法を探って問題を解決し、今日の科学技術を築き上げて来られた。これは一見容易簡単に見える。しかし具体的な問題に自分自身がぶつかって見るとそう簡単ではない。これが研究者技術者の信念となり力となるまでには、実際の苦い実践上の体験を重ねなければならない。この科学技術的方法論に先行する思考的方法論の内容としては上記以外に沢山ある。それを体系化し普遍妥当な真理として、明瞭に意識し、具体的実践において検討を積み重ねて行くなれば、われわれの信念となり力となる速度は増し年限は短縮されるのではないだろうか？

(K.M.生)