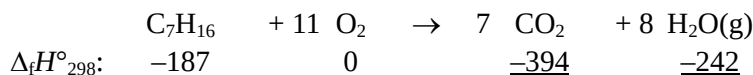


3. 化学反応の分子論

3.1 燃料の基本特性

[発熱量]

ex.) ヘプタン(C_7H_{16} ; $\Delta_f H^\circ_{298} = -187 \text{ kJ mol}^{-1}$)



・ 燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ_{298} = 7 \times (-394) + 8 \times (-242) - (-187) = -4507 \text{ kJ mol}^{-1}$

・ (低位)発熱量 $Q_c = -\Delta_c H^\circ_{298} [H_2O(g)] = 4507 \text{ kJ mol}^{-1}$

・ 必要酸素 1 モルあたり $\frac{Q_c}{n_{O_2}} = \frac{4507}{11} = 410 \text{ kJ mol}^{-1}$

・ M (分子量) $= 12 \times 7 + 16 = 100$

→ 質量あたり $\frac{Q_c}{M} = \frac{4507}{100} = 45.1 \text{ kJ g}^{-1} [= \text{MJ kg}^{-1}]$

演習[8]

以下の燃料の Q_c / n_{O_2} , Q_c / M を求めよ.

	化学式	$\Delta_f H^\circ_{298} [\text{kJ mol}^{-1}]$
a) ブタン	C_4H_{10}	-126
b) ジエチルエーテル	$C_4H_{10}O$ ($C_2H_5OC_2H_5$)	-252

a) $C_4H_{10} + 6.5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$

$$\Delta_c H^\circ_{298} = 4 \times (-394) + 5 \times (-242) - (-126) = -2660, \quad M = 12 \times 4 + 10 = 58$$

$$\frac{Q_c}{n_{O_2}} = \frac{2660}{6.5} = 409 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \frac{Q_c}{M} = \frac{2660}{58} = 45.9 \text{ kJ g}^{-1}$$

b) $C_4H_{10}O + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$

$$\Delta_c H^\circ_{298} = 4 \times (-394) + 5 \times (-242) - (-252) = -2534, \quad M = 12 \times 4 + 16 + 10 = 74$$

$$\frac{Q_c}{n_{O_2}} = \frac{2534}{6} = 422 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \frac{Q_c}{M} = \frac{2534}{74} = 34.2 \text{ kJ g}^{-1}$$

〈レポート課題 5〉

ジメトキシメタン [$CH_3O-CH_2-OCH_3$], トリメトキシメタン [$(CH_3O)_3CH$] の低位発熱量 Q_c と Q_c / n_{O_2} , Q_c / M を求めよ.

* $\Delta_f H^\circ_{298}$ は NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) などで検索せよ.

[断熱火炎温度]

- ・ $Q_c / n_{O_2} \dots$ ほぼ一定 (表 3.1) $\propto$ 当量混合気の体積あたりの発熱量 ($\propto$ 火炎温度)
- ・ $T_b \dots$ ほぼ一定 (表 3.1) $\sim 2300 \text{ K}$
- ・ 断熱火炎温度 = 定圧・断熱火炎の温度 = 定圧・断熱 (H, P 一定) 平衡状態の温度

演習[9]

a) 水素の低位発熱量を求めよ. [$\Delta_f H^\circ_{298}(H_2)$ は定義により 0]

b) 298 K, 1 atm の $H_2:O_2$ 当量混合気の定圧火炎温度 T_b を, 水蒸気のもル定圧熱容量 $C_{p,m}^\circ = 33.6 \text{ J K mol}^{-1}$ (298 K) から推算せよ.

c) $C_{p,m}^\circ$ の温度依存性を考慮すると T_b は $Q_c = \int_{298}^{T_b} C_{p,m}^\circ dT = H_m^\circ(T_b) - H_m^\circ(298)$ で求められる. 図 3.1 の $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298)$ から T_b を求めよ.

d) 3500 K において水素の燃焼反応の圧平衡定数は $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot [p(\text{O}_2)]^{1/2}} = 5.25 \text{ atm}^{-1/2}$ である.

$\text{H}_2:\text{O}_2$ 当量混合気が 3500 K の平衡状態になったとき $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.57 \text{ atm}$ であった. 他の化学種は存在しないとして $p(\text{H}_2)$, $p(\text{O}_2)$ および全圧を求めよ.

- a) $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $Q_c = 1 \times 0 + 0.5 \times 0 - 1 \times (-242) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$
 b) $\Delta T = 242 \times 1000 / 33.6 = 7202$, $T_b = 298 + 7202 = 7500 \text{ K}$
 c) $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる温度 $\rightarrow \sim 5000 \text{ K}$
 d) $x = p(\text{O}_2)$ とすると $p(\text{H}_2) = 2x$, よって $\frac{0.57}{2x \cdot x^{1/2}} = 5.25 \rightarrow x^{3/2} = \frac{0.57}{2 \cdot 5.25} \rightarrow x = 0.1434$
 よって $p(\text{H}_2) = 0.287 \text{ atm}$, $p(\text{O}_2) = 0.143 \text{ atm}$, 全圧 = 1.00 atm

- ・ 平衡状態で H_2 , O_2 も存在
- ・ (H_2 , O_2 , H_2O のみの) 平衡組成の H (図 3.2: equil. mix.)
 $\rightarrow$ 断熱定圧平衡 (H, P 一定) 温度 $\sim 3500 \text{ K}$
- ・ すべての化学種 $\rightarrow$ 断熱火炎温度 = **3075 K** (表 3.2; OH, H etc. も存在)

〈レポート課題 6〉

a) NASA CEA2* を用いて以下の燃料の燃料-空気当量混合気の断熱火炎温度 (定圧断熱平衡状態温度) を計算せよ.

	化学式
エタン	C_2H_6
シクロペンタン	C_5H_{10}
酸化エチレン	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

b) NASA CEA2* を用いてメタン(CH_4)-酸素当量混合気の断熱火炎温度を以下の束縛条件下で計算せよ. (入力例 $\rightarrow$ 表 3.3)

- [1] 生成物が $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, CO_2 のみ
- [2] " $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, CO_2 , CO , O_2 のみ
- [3] " $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, CO_2 , CO , O_2 , H_2 のみ
- [4] すべての生成物を考慮

* NASA CEA2 のダウンロードと使用法は <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nugc2008/> 参照.

[予混合層流火炎伝播速度]

- ・ 当量空気混合気 1 atm で $40 \sim 50 \text{ cm s}^{-1}$

3.2 化学平衡

[熱力学関数]

- ・ 発熱量, 逆反応の反応速度定数

NASA 多項式

- ・ CEA (~ 1993), Chemkin : 7 係数多項式
- ・ CEA (1994~) : 9 係数多項式

$$\frac{C_p^\circ}{R} = \left[a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} \right] + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (3.1)$$

$H, S \leftarrow$ 定義から

$$\frac{H^\circ}{RT} = \frac{1}{T} \left[b_1 + \int \frac{C_p^\circ}{R} dT \right] \quad (3.2)$$

$$\frac{S^\circ}{R} = b_2 + \int \frac{C_p^\circ}{RT} dT \quad (3.3)$$

[平衡定数]

・ 反応 $A + B + \dots \leftrightarrow X + Y + \dots$ について

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3.4)$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (3.5)$$

ここで $\Delta H^\circ = [H^\circ(X) + H^\circ(Y) + \dots] - [H^\circ(A) + H^\circ(B) + \dots]$

$\Delta S^\circ = [S^\circ(X) + S^\circ(Y) + \dots] - [S^\circ(A) + S^\circ(B) + \dots]$

K_p : (圧)平衡定数 $K_p = \frac{p(X)p(Y)\cdots}{p(A)p(B)\cdots}$

$$K_c = \frac{c(X)c(Y)\cdots}{c(A)c(B)\cdots} = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad (3.6)$$

Δn : 反応による分子数変化, R : 気体定数 ($82.06 \text{ atm K}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

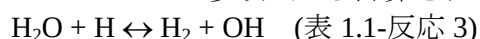
[逆反応の反応速度定数]

・ 反応 $A + B + \dots \rightarrow X + Y + \dots$ の速度定数 k と逆反応 $X + Y + \dots \rightarrow A + B + \dots$ の速度定数 k_{rev}

$$\frac{k}{k_{\text{rev}}} = K_c \quad (3.7)$$

演習[10]

a) NASA CEA2 の多項式から計算された以下の値を用いて, 1000 K における反応



の圧平衡定数 $K_p = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{OH})}{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{H})}$ を求めよ.

($T = 1000 \text{ K}$)	H° / RT	S° / R
H_2O	-26.0	28.0
H	28.0	16.8
H_2	2.5	20.0
OH	7.0	26.4

b) 1000 K における反応速度定数, $k_3 = 2.7 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から逆反応 ($\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$) の反応速度定数 k_{-3} を求めよ.

a) $\Delta H^\circ / RT = [2.5 + 7.0] - [-26.0 + 28.0] = 7.5$, $\Delta S^\circ / R = [20.0 + 26.4] - [28.0 + 16.8] = 1.6$

$$K_p = \exp(-7.5 + 1.6) = 2.7 \times 10^{-3}$$

b) $\Delta n = 0$ であるので $K_c = K_p$. (3.7) から $k_{-3} = k_3 / K_c = 2.7 \times 10^9 / 2.7 \times 10^{-3}$
 $= 1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

[遷移状態理論]

- ・ 反応 $A + B + \dots \rightarrow T^\ddagger \rightarrow X + Y + \dots$ の速度定数 k

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \quad (3.8)$$

k_B : ボルツマン定数, h : プランク定数, $K_c^\ddagger$: 反応物と遷移状態の(濃度)平衡定数 $= \frac{c(T^\ddagger)}{c(A)c(B)\dots}$

3.3 分子統計力学

分子の構造, 振動周波数, etc. $\rightarrow$ 熱力学関数

[定圧熱容量]

- ・ $\frac{C_{p,m}^\circ}{R} = 1 \dots \frac{C_{p,m}^\circ - C_{v,m}^\circ}{R}$
 $+ \frac{3}{2} \dots$ 3 次元並進
 $+ \frac{3}{2} \dots$ 3 次元回転 または $\frac{2}{2} \dots$ 2 次元回転 (直線分子)
 $+ \text{最大 } N_v \dots$ 振動: $N_v = 3n_{\text{atom}} - 6$ (非直線分子) または $3n_{\text{atom}} - 5$ (直線分子)
- ・ 振動の寄与のみ温度依存 $\rightarrow 0 (T \rightarrow 0), \rightarrow N_{\text{vib}} (T \rightarrow \infty)$ [図 3.3]
- ・ j 番目の振動の周波数を ν_j , $x_j = \frac{h\nu_j}{k_B T}$ とすると振動の寄与は

$$\frac{C_{\text{vib}}^\circ}{R} = \sum_{j=1}^{N_v} \frac{x_j^2 \exp(x_j)}{[\exp(x_j) - 1]^2} \quad (3.9)$$

演習[11]

- ブタン (C_4H_{10}) の $\frac{C_{p,m}^\circ}{R}$ の $T \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$ の極限值を推定せよ.
- N_2 の振動周波数を ν とすると $h\nu/k_B = 3354 \text{ K}$ である. $T = 1000 \text{ K}, 3000 \text{ K}$ における N_2 の $\frac{C_{p,m}^\circ}{R}$ を求めよ.

- $T \rightarrow 0$ で $C_{p,m}^\circ/R = 1 + 1.5 + 1.5 = 4$.
 $N_v = 3 \times 14 - 6 = 36$ だから $T \rightarrow \infty$ で $C_{p,m}^\circ/R = 4 + 36 = 40$.
- $T = 1000 \text{ K}$ で: $x = 3354/1000 = 3.354$, $C_{\text{vib}}^\circ/R = 0.422$, $C_{p,m}^\circ/R = 3.5 + 0.422 = 3.922$.
 $T = 3000 \text{ K}$ で: $x = 3354/3000 = 1.118$, $C_{\text{vib}}^\circ/R = 0.902$, $C_{p,m}^\circ/R = 3.5 + 0.902 = 4.402$.

<レポート課題 7>

- ・ 感想
- ・ わかりにくかった所 / わかった所
- ・ レポートの自己評価 (100 点満点)