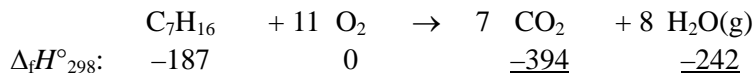


### 3. 化学反応の分子論

#### 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  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  も存在
- ・ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  のみの)平衡組成の  $H$  (図 3.2: equil. mix.)  
 → 断熱定圧平衡 ( $H, P$  一定) 温度  $\sim 3500 \text{ K}$
- ・ すべての化学種 → 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	$\text{C}_2\text{H}_6$
シクロペンタン	$\text{C}_5\text{H}_{10}$
酸化エチレン	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

b) NASA CEA2\* を用いてメタン( $\text{CH}_4$ )-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 → 表 3.3)

- [1] 生成物が  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2$  のみ
- [2] "  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  のみ
- [3] "  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  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/nugc2009/> 参照。

## 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  $K_p = \frac{p(X)p(Y)\cdots}{p(A)p(B)\cdots}$

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

$\Delta n$ : 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  $k_{\text{rev}}$

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

## 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.

( $T = 1000 \text{ K}$ )	$H^\circ / RT$	$S^\circ / R$
H <sub>2</sub> O	-26.0	28.0
H	28.0	16.8
H <sub>2</sub>	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.

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

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

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

### 3.3 分子統計力学

分子の構造, 振動周波数, etc. → 熱力学関数

[定圧熱容量]

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

$$\frac{C_{\text{vib}}^\circ}{R} = \sum_{j=1}^{N_v} \frac{x_j^2 \exp(x_j)}{[\exp(x_j) - 1]^2} \quad (3.8)$$

#### 演習[11]

- a) ブタン ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) の  $\frac{C_{p,m}^\circ}{R}$  の  $T \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$  の極限值を推定せよ.
- b)  $\text{N}_2$  の振動周波数を  $\nu$  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  $\text{N}_2$  の  $\frac{C_{p,m}^\circ}{R}$  を求めよ.

- a)  $T \rightarrow 0$  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  $C_{p,m}^\circ/R = 4 + 36 = 40$ .
- b)  $T = 1000 \text{ K}$  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)