



問題2. ロケット燃料の熱化学

宇宙探査機を地球の周回軌道に乗せたり、地球の重力場を振り切ったりするのに用いられる宇宙船に動力を与える一般的なロケットエンジンは、単純な窒素化合物の燃料を使用している。メチルヒドラジンや、1,1-ジメチルヒドラジン(非対称ジメチルヒドラジンとしても知られる)が、普通、二酸化窒素(もしくは発煙硝酸)とともに、この目的に用いられる。このようなヒドラジンの誘導体は比較的毒性が高いものの、宇宙空間においてロケットエンジンに動力を与えることに適した、いくつかの有益な特徴を持っている。まず、すべてのヒドラジン誘導体は二酸化窒素とともに自己着火性(と同時に引火性)の混合物をなし、それ以外の着火機構なしでエンジンを動かすことができる。次に、メチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジンはともに融点が十分に低いため、極限条件においても液体のまま存在し続けられる。

いくつかのヒドラジン誘導体の熱化学的性質を調べるため、以下のような熱量測定実験が行われた。各1 gの液体ヒドラジン、メチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジンの試料を、量論量の酸素中、体積一定という条件のもと、断熱ボンベ熱量計で燃焼させた。熱量計内の温度は、初め298.15 Kだったが、試料を燃やしたことでそれぞれ8.25 K, 12.55 K, 14.76 K上昇した。校正の結果、熱量計の熱容量は2.04 kJ K⁻¹であるとわかった。

- 2.1 3つのヒドラジン誘導体が298.15 K, 101 325 Paで酸素と全て反応し、窒素分子、水蒸気、もしあれば二酸化炭素を生じたとして、与えられた条件における各反応物の燃焼エンタルピーを計算せよ。反応にかかわる気体化学種は全て理想気体としてふるまうとし、全ての凝縮相においてエンタルピーと内部エネルギーの差は無視することとする。
- 2.2 四酸化二窒素を添加した3つの燃料の、298.15 K, 101 325 Paにおける燃焼反応の反応エンタルピーを計算せよ(2.1同様、水は凝縮せず水蒸気が生成される)。ロケットエンジンで起きる化学反応を模して、全ての反応中のヒドラジン(あるいはその類縁体)は液体であると考えよ。四酸化二窒素は気体状態で反応に関与する。標準生成エンタルピーの値は、気相の水-241.83 kJ mol⁻¹、二酸化炭素-393.52 kJ mol⁻¹、四酸化二窒素9.08 kJ mol⁻¹を用いよ。

上記の系に存在する全化合物の(意味のある)低温相について、絶対零度の近傍から室温までの広範な温度領域で熱量測定実験が行われた。これらの測定の結果、熱力学第三法則に基づき、298.15 K, 101 325 Paにおける標準モルエントロピーの絶対値が見積もられた:

化合物	S°, J K ⁻¹ mol ⁻¹	化合物	S°, J K ⁻¹ mol ⁻¹
N ₂ H ₄ (l)	121.92	N ₂ (g)	191.61
CH ₃ N ₂ H ₃ (l)	166.35	CO ₂ (g)	213.79
(CH ₃) ₂ N ₂ H ₂ (l)	199.60	H ₂ O (l)	69.95
N ₂ O ₄ (g)	209.46		

- 2.3 四酸化二窒素存在下での3つの燃焼反応の標準反応ギブズエネルギーを計算せよ、また、対応する平衡定数を見積もり、101 325 Pa, 298.15 Kにおける反応進行度を定性的に予想せよ。反応は量論比通りの反応物から開始するとし、水はその標準状態(つまり液体)で生成すると仮定する。与えられた標準エントロピーの値、及び、298.15 Kにおける水のモル蒸発エンタルピー40.65 kJ mol⁻¹を用いよ。



- 2.4 全圧や温度は上記の化学平衡にどちらの方向の影響を与えるか？すなわち，圧力や温度の上昇は，反応進行度を増加させるだろうか，それとも減少させるだろうか？
- 2.5 これら3種の（訳注：ヒドラジン類縁体）燃料を1 molずつ混ぜたものを，液体の状態で298.15 Kのエンジンの燃焼室に入れ，3.75 molの N_2O_4 と反応させる。このときの火炎温度を計算せよ。なお，外部との熱の出入りはないと仮定する。火炎温度は，燃焼反応が形式的に298.15 Kで起こり，反応によって発生する全ての熱(エンタルピー)が，気体生成物(水蒸気を含む)を炎の温度まで温めるのに使われる，と仮定することで計算できる。関連する物質の等圧熱容量は，以下の定数であると近似せよ。

化合物	$C_p, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{g})$	35.26
$\text{CO}_2(\text{g})$	59.83
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	52.29

- 2.6 純粋な液体1,1-ジメチルヒドラジンを酸素雰囲気下で燃焼させた場合の火炎温度を同様の方法で計算し，上で得られた混合燃料の値と比較せよ。
- 2.7 酸素の臨界温度は154.6 K，1,1-ジメチルヒドラジンの融点は216.0 Kである。この代替燃料を用いて，同様な液体燃料エンジンを動かすことが可能な温度領域が存在するだろうか？
- 2.8 ほかの代表的な熱エンジン(蒸気機関やディーゼルエンジンなど)と比べ，ロケットエンジンの熱効率は異常に高いが，この理由を説明せよ。また，その解答に定量的な根拠を与えよ。