

問題1：燃焼エネルギー

- 1.1 空気中でプロパンとブタンを完全に燃焼させる反応の反応式を書きなさい。各々の物質が標準状態 (25℃, 1013 hPa) において液相(l), 気相(g)あるいは固相(s)のいずれであるかも示しなさい。
- 1.2 1モルのプロパンとブタンの燃焼エネルギーをそれぞれ計算しなさい。全ての反応物および生成物は標準状態下にあると仮定してよい。
- 1.3 この過程で空気 (体積組成：酸素21%, 窒素79%) はどれくらい使われるか？ 酸素, 窒素は理想気体と仮定しなさい。

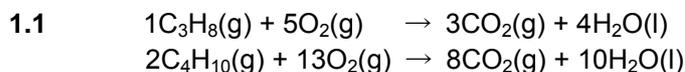
生成物は、通常、標準状態でなく昇温状態で得られる。そこで生成物は100℃・標準圧力状態にあり、また反応物は標準状態で反応すると仮定しなさい。

- 1.4 上記のような条件における、1モルのプロパンとブタン空気中での燃焼における燃焼エネルギーをそれぞれ計算しなさい。
- 1.5 1.4の反応過程における効率は、1.2の場合の場合と比較すると何%になるか？ また蓄えられるエネルギー差はどれ位になるか？
- 1.6 燃焼過程の効率を25℃から300℃の間の温度に対する関数として計算しなさい。水は凝縮しないと仮定しなさい。効率を温度の関数としてプロットしなさい。(この場合も反応物は標準状態と仮定しなさい)
- 1.7 1リットルびん中のプロパンとブタンに蓄えられる燃焼エネルギーを比較しなさい。生成物の温度は100℃と仮定しなさい。
液相プロパンの密度は0.493 g cm⁻³, 液相ブタンの密度は0.573 g cm⁻³である。

熱化学的データ：

$$\begin{aligned} \text{プロパン (g): } \Delta_f H^0 &= -103.8 \text{ kJ mol}^{-1} & C_p &= 73.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{ブタン (g): } \Delta_f H^0 &= -125.7 \text{ kJ mol}^{-1} & C_p &= 140.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{CO}_2 \text{ (g): } \Delta_f H^0 &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} & C_p &= 37.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{H}_2\text{O (l): } \Delta_f H^0 &= -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} & C_p &= 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{H}_2\text{O (g): } \Delta_f H^0 &= -241.8 \text{ kJ mol}^{-1} & C_p &= 33.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{O}_2 \text{ (g): } \Delta_f H^0 &= 0 \text{ kJ mol}^{-1} & C_p &= 29.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{N}_2 \text{ (g): } \Delta_f H^0 &= 0 \text{ kJ mol}^{-1} & C_p &= 29.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

解答



1.2 燃焼エネルギー(燃焼エンタルピー) : $\Delta_c H^0 = \sum_{\text{生成物}} \Delta_f H^0(\text{生成物}) - \sum_{\text{反応物}} \Delta_f H^0(\text{反応物})$
 $\Delta_c H^0(\text{プロパン}) = 3(-393.5 \text{ kJmol}^{-1}) + 4(-285.8 \text{ kJmol}^{-1}) - (-103.8 \text{ kJmol}^{-1})$
 $= -2220 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\Delta_c H^0(\text{ブタン}) = 4(-393.5 \text{ kJmol}^{-1}) + 5(-285.8 \text{ kJmol}^{-1}) - (-125.7 \text{ kJmol}^{-1})$
 $= -2877 \text{ kJmol}^{-1}$

1.3 酸素と窒素を理想気体と仮定すると、体積はモル数に比例するので；

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{O}_2} (V_{\text{N}_2} / V_{\text{O}_2}) = n_{\text{O}_2} \cdot 3.76$$

となり、1モルのプロパンの燃焼には5モルの酸素と18.8モルの窒素が必要になる。

1モルのブタンの燃焼には6.5モルの酸素と24.4モルの窒素が必要になる。

$V = n \cdot R \cdot T \cdot p^{-1}$ なので空気の体積はそれぞれ；

$$\text{プロパンの場合 } V_{\text{air}} = (5+18.8)\text{mol} \cdot 8.314\text{J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} \cdot 298.15\text{K} \cdot (1.013 \cdot 10^5 \text{Pa})^{-1}$$

$$= 0.582\text{m}^3$$

$$\text{ブタンの場合 } V_{\text{air}} = (6.5+24.4)\text{mol} \cdot 8.314\text{J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} \cdot 298.15\text{K} \cdot (1.013 \cdot 10^5 \text{Pa})^{-1}$$

$$= 0.756\text{m}^3$$

となる。

1.4 上記の条件においては、水は液相ではなく気相である。燃焼エネルギー(燃焼エンタルピー)は水の蒸発エンタルピーと生成物の高温化によって変化する。

25°Cにおける水の蒸発エネルギーは；

$$\Delta_v H^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -285.8\text{kJmol}^{-1} - (-241.8\text{kJmol}^{-1})$$

$$= 44\text{kJmol}^{-1}$$

である。100°Cまで生成物を昇温させるのに必要なエネルギーは；

$$\Delta H(T) = (T - T^0) \sum_j n_j C_p(j)$$

である。1モルの気体の燃焼で放出されるエネルギーは；

$$E(\text{プロパン}, T) = (-2220 + 4 \cdot 44)\text{kJ} + (T - T^0)(3 \cdot 37.1 + 4 \cdot 33.6 + 18.8\text{mol} \cdot 29.1)\text{JK}^{-1}$$

$$= -2044\text{kJ} + (T - T^0) \cdot 792.8\text{JK}^{-1} \quad (1)$$

$$E(\text{プロパン}, 373.15\text{K}) = -1984.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E(\text{ブタン}, T) = (-2877 + 5 \cdot 44)\text{kJ} + (T - T^0)(4 \cdot 37.1 + 5 \cdot 33.6 + 24.4\text{mol} \cdot 29.1)\text{JK}^{-1}$$

$$= -2657\text{kJ} + (T - T^0) \cdot 1026.4\text{JK}^{-1} \quad (2)$$

$$E(\text{ブタン}, 373.15\text{K}) = -2580.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.5 プロパンの効率は； $\eta_{\text{プロパン}} = E(\text{プロパン}, 373.15\text{K}) / \Delta_c H^0 = 1984.5/2220 = 89.4\%$

$$\eta_{\text{ブタン}} = E(\text{ブタン}, 373.15\text{K}) / \Delta_c H^0 = 2580.0/2877 = 89.7\%$$

である。エネルギーは生成物の熱エネルギーとして蓄えられる。

1.6 燃焼エネルギー(燃焼エンタルピー)は1.4の方程式(1),(2)で計算している。

$$E(\text{プロパン}, T) = -2044\text{kJ} + (T - T^0) \cdot 792.8\text{JK}^{-1}$$

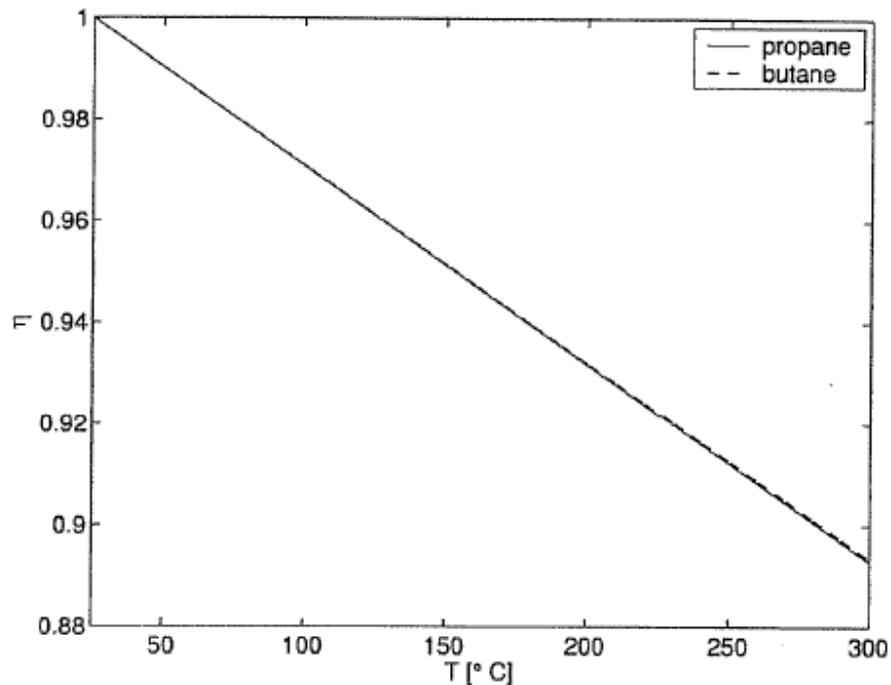
$$E(\text{ブタン}, T) = -2657\text{kJ} + (T - T^0) \cdot 1026.4\text{JK}^{-1}$$

効率は以下で与えられる：

$$\text{プロパン} : \eta_{\text{プロパン}}(T) = 1 - 3.879 \cdot 10^{-4} \cdot (T - T^0)$$

$$\text{ブタン} : \eta_{\text{ブタン}}(T) = 1 - 3.863 \cdot 10^{-4} \cdot (T - T^0)$$

プロットはプロパンとブタンの燃焼効率に殆ど違いが無いことを示している。



propane
= プロパン
butane
= ブタン

1.7 $n_j = \rho_j \cdot V_j / M_j$ より

$$n_{\text{プロパン}} = 0.493 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 1000 \text{cm}^3 \cdot (44.1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} = 11.18 \text{mol}$$

$$n_{\text{ブタン}} = 0.573 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 1000 \text{cm}^3 \cdot (58.1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} = 9.86 \text{mol}$$

$$E_j = n_j \cdot E(\text{プロパン/ブタン}, 373.15 \text{K})$$

$$E_{\text{プロパン}} = 11.18 \text{mol} \cdot (-1984.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -22.19 \text{MJ}$$

$$E_{\text{ブタン}} = 9.86 \text{mol} \cdot (-2580.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -25.44 \text{MJ}$$

単位体積あたりのブタンが少ないという事実にも関わらず、1リットルのブタンに蓄えられるエネルギーは1リットルのプロパンに蓄えられるエネルギーよりも高い。

問題2：ハーバー・ボッシュ法

アンモニアは最も重要な中間体（化学反応により物質を合成する際の中間生成物）のひとつであり、例えば肥料の生産に用いられている。通常アンモニアは水素と窒素からハーバー・ボッシュ法によりつくられている。

- 2.1 この反応の化学反応式を書きなさい。
- 2.2 この反応の標準状態における熱力学的特性（反応エンタルピー、エントロピー、およびギブズエネルギー）を計算しなさい。表1に示した値を用いなさい。反応は発熱か？あるいは吸熱か？ また、発エルゴン反応か？吸エルゴン反応か？
- 2.3 室温で窒素と水素を混合するとどうなるか？ 理由と共に説明しなさい。
- 2.4 この反応の800Kおよび1300K、かつ標準圧力状態における熱力学的特性（反応エンタルピー、エントロピー、およびギブズエネルギー）を計算しなさい。反応は発熱か？あるいは吸熱か？ また、発エルゴン反応か？吸エルゴン反応か？

熱容量およびエントロピーの温度依存性は $C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ および $S(T) = d + e \cdot T + f \cdot T^2$ のように示される。定数a～fの値は表2より得ることができる。

- 2.5 298.15 K, 800 K, および1300 K, かつ標準圧力状態において生成されるNH₃の理論上のモル分率を計算しなさい。
すべての気体は理想気体としてふるまい、反応の原料は全て化学量論比で使うものとする。[訳者註：化学量論比＝化学反応式の係数に見合った物質量の比（モル比）]

工業的プロセスの場合は、収率を上げるために反応は速くなければならない。問2.3から、この反応の活性化エネルギーは高いことがわかり、また問2.5からは温度を上げると収率が下がることがわかる。この二律背反的状态を解決するには二つの方法がある。

- 2.6 この反応は触媒(例えば酸化鉄)を用いることにより低温で進行させることができる。触媒は、熱力学的、およびは速度論的にはどのようにこの反応に影響しているか？
- 2.7 また、圧力を上げるという方法をとることも可能である。圧力変化はこの反応の熱力学的、および速度論的特性にどのような影響をおよぼすか？
- 2.8 この反応の最適条件はどのようなものか？

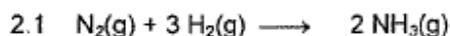
表 1:

物質	$\Delta_f H^\circ \cdot (\text{kJ mol}^{-1})$	$S^\circ \cdot (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$C_p^\circ \cdot (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
$\text{N}_2(\text{g})$	0.0	191.6	29.1
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.9	192.8	35.1
$\text{H}_2(\text{g})$	0.0	130.7	28.8

表 2:

物質	$a \cdot (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$b \cdot (\text{J mol}^{-2} \text{K}^{-1})$	$c \cdot (\text{J mol}^{-3} \text{K}^{-1})$	$d \cdot (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$e \cdot (\text{J mol}^{-2} \text{K}^{-1})$	$f \cdot (\text{J mol}^{-3} \text{K}^{-1})$
$\text{N}_2(\text{g})$	27.3	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$-1.7 \cdot 10^{-9}$	170.5	$8.1 \cdot 10^{-2}$	$-2.3 \cdot 10^{-5}$
$\text{NH}_3(\text{g})$	24.2	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$-8.2 \cdot 10^{-6}$	163.8	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$-2.4 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2(\text{g})$	28.9	$-5.8 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	109.8	$8.1 \cdot 10^{-2}$	$-2.4 \cdot 10^{-5}$

解答



2.2 $\Delta H^\circ = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S^\circ = -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -32.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

この反応は標準状態で発熱かつ発エルゴン反応である。

2.3 2.2の答えからはアンモニアが即時にできるように思えるが、この反応の活性化エネルギーはとて高いため、窒素と水素は反応しない。反応速度は極めて遅い。

2.4 生成エンタルピーの式は $\Delta_f H(T) = \Delta_f H^\circ + \int_{T^\circ}^T c_p(T) dT$ で表される。

N_2 は	$\Delta_f H(800 \text{ K}) = 15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$,	$\Delta_f H(1300 \text{ K}) = 31.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
H_2 は	$\Delta_f H(800 \text{ K}) = 14.7 \text{ kJ mol}^{-1}$,	$\Delta_f H(1300 \text{ K}) = 29.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
NH_3 は	$\Delta_f H(800 \text{ K}) = -24.1 \text{ kJ mol}^{-1}$,	$\Delta_f H(1300 \text{ K}) = 4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

これより反応エンタルピーが次のように求められる。

$\Delta H(800\text{K}) = -107.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H(1300\text{K}) = -112.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

エントロピーは与えられた式から直接もとめることができ

N_2 は $S(800\text{K}) = 220.6 \text{ J (mol K)}^{-1}$, $S(1300 \text{ K}) = 236.9 \text{ J (mol K)}^{-1}$.

H_2 は $S(800\text{K}) = 159.2 \text{ J (mol K)}^{-1}$, $S(1300 \text{ K}) = 174.5 \text{ J (mol K)}^{-1}$.

NH_3 は $S(800\text{K}) = 236.4 \text{ J (mol K)}^{-1}$, $S(1300 \text{ K}) = 266.2 \text{ J (mol K)}^{-1}$.

これより反応エントロピーは次のように求められる。

$S(800\text{K}) = -225.4 \text{ J (mol K)}^{-1}$, $S(1300\text{K}) = -228.0 \text{ J (mol K)}^{-1}$.

ギブズエネルギーは

$\Delta G(800\text{K}) = 72.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G(1300\text{K}) = 184.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

反応は発熱性であるが、今回は吸エルゴン反応である。

2.5 平衡定数は、 $K_x(T) = \exp(-\Delta G(RT)^{-1})$ によりギブズエネルギーから算出する。

これより次の平衡定数が導かれる。

$K_x(298.15\text{K}) = 5.36 \cdot 10^5$,

$K_x(800\text{K}) = 1.74 \cdot 10^{-5}$,

$K_x(1300\text{K}) = 4.04 \cdot 10^{-8}$.

$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}} \quad x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2} \quad 1 = x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2}$$

より

$K_x = \frac{(1 - 4x_{\text{N}_2})^2}{27x_{\text{N}_2}^4}$ が得られる。

これは次のように式変形できる。

$$x_{N_2}^2 + \frac{4}{\sqrt{27K_x}} x_{N_2} - \frac{1}{\sqrt{27K_x}} = 0$$

K_x と x_{N_2} は常に正であるため、この式は1つの解しか持たない。

$$x_{N_2} = -\frac{2}{\sqrt{27K_x}} + \sqrt{\frac{4}{27K_x} + \frac{1}{27K_x}}$$

よって、次の表が得られる。

$T \cdot K^{-1}$	x_{N_2}	x_{H_2}	x_{NH_3}
298.15	0.01570	0.04710	0.03720
800	0.24966	0.74898	0.00136
1300	0.24998	0.74994	0.00008

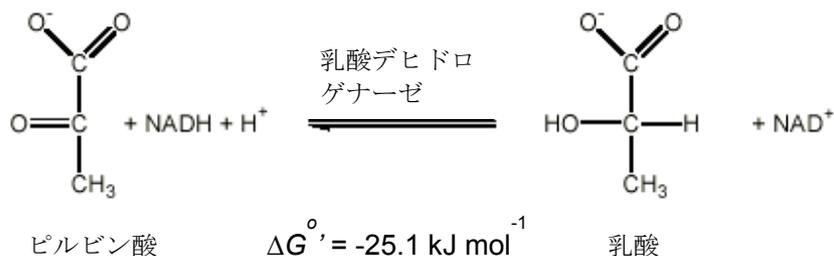
- 2.6 触媒は反応の活性化エネルギーを下げ、反応速度を上げる。熱力学的平衡は変わらない。
- 2.7 圧力を上げると NH_3 のモル分率が上がる。これは $K_x = K_p \cdot p^2$ が増加するからである。圧力の増加によって平衡は生成物が生じる方に移動するが、反応速度は変わらない。
- 2.8 最適条件は、高い圧力、できるだけ低い温度、触媒が存在すること、である。温度は触媒のターンオーバー（反応1サイクルを完了させるのに要する時間）が速く、生成物も多くなるように最適化されるべきである。

問題3：生化学における熱力学



モーリス グリーン (AFP提供)

筋肉細胞が収縮できるようになるためには自由エネルギーを与えてやる (input) が必要である。(このような) エネルギー伝達を行うひとつの生化学的経路は、グルコースのピルビン酸への分解であり、これは解糖とよばれている。細胞中において、十分な酸素の存在下、ピルビン酸はさらなるエネルギーを得るために CO_2 と H_2O にまで酸化される。一方、極端な条件下、たとえばオリンピックの 100 m 短距離走のような場合は、血液は十分な酸素を運んでくることができない。このため筋肉細胞は以下の反応により乳酸を生じる。



生きている細胞では通常 $\text{pH} = 7$ 程度である。従って水素イオン濃度は一定であり、標準状態における反応自由エネルギー ΔG° に含めることができる。そのようにして得られるのが (生化学的) 標準状態における反応自由エネルギー $\Delta G'^{\circ}$ である。

3.1 上に与えられた式の $\Delta G'^{\circ}$ を計算しなさい。

3.2 上に与えられた反応の 25°C , $\text{pH}=7$ における反応定数 K' を計算しなさい (この場合も水素イオン濃度は $K' = K \cdot c(\text{H}^+)$ の形で含まれている)。

$\Delta G'^{\circ}$ は標準状態、つまりすべての (H^+ を除く) 反応物の濃度が 1 mol L^{-1} である場合の反応の自由エンタルピーを示している。細胞内 ($\text{pH} = 7$) において次のような濃度を仮定しなさい: ピルビン酸 $380 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, NADH $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, 乳酸 $3700 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, NAD⁺ $540 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$

3.3 25°C において、上記濃度で示されるような筋肉細胞内における $\Delta G'$ を計算しなさい。

解答

$$3.1 \quad \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$= -RT \ln \frac{c(\text{lactate}) \cdot c(\text{NAD}^+)}{c(\text{pyruvate}) \cdot c(\text{NADH}) \cdot c(\text{H}^+)}$$

$$= -RT \ln \frac{c(\text{lactate}) \cdot c(\text{NAD}^+)}{c(\text{pyruvate}) \cdot c(\text{NADH})} - RT \ln \frac{1}{c(\text{H}^+)}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{c(\text{lactate}) \cdot c(\text{NAD}^+)}{c(\text{pyruvate}) \cdot c(\text{NADH})}$$

$$\Delta G^0 = \Delta G^0 - RT \cdot \ln(c(\text{H}^+)^{-1})$$

$$= -25100 \text{ J mol}^{-1} - 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln 10^7$$

$$= -25.1 \text{ kJ mol}^{-1} - 40.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -65.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

lactate = 乳酸, pyruvate = ピルビン酸

$$3.2 \quad \Delta G^0 = -RT \ln K'$$

$$K' = e^{25100 / (8.314 \cdot 298.15)}$$

$$K' = e^{-\Delta G^0 / (RT)}$$

$$K' = 2.5 \cdot 10^4$$

$$3.3 \quad \Delta G' = \Delta G^0 + RT \ln \frac{c(\text{prod.})}{c(\text{react.})}$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln \frac{c(\text{lactate}) \cdot c(\text{NAD}^+)}{c(\text{pyruvate}) \cdot c(\text{NADH})}$$

$$= -25100 \text{ J mol}^{-1} + 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln(3700 \cdot 540 / (380 \cdot 50))$$

$$= -25.1 \text{ kJ mol}^{-1} + 11.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

prod. = 生成物, react. = 反応物

問題 4 : 熱伝導度

家を設計するときには、壁面、屋根、床などの熱伝導度は重要な役割を演じている。いくつかの建材の熱伝導度 (λ) を表 1 に示す。

4.1 面積 150 m^2 、厚さ 24 cm のレンガでできた壁面を通る熱流(heat flow)を計算しなさい。
(この面積は、中央ヨーロッパにおける典型的な一世帯住宅の壁面の面積に相当する)。また、同じ面積だがレンガの厚さが 36 cm である場合についても計算しなさい。
室温は 25°C 、外気温は 10°C とする。

4.2 熱損失はポリスチレンフォームの層を使うことにより最小化できる。厚さ 10 cm のポリスチレン断熱材を通した場合の熱損失を計算しなさい。壁面の面積は同様に 150 m^2 とする。

異なる材質の層からなる壁面の熱伝導度を計算するには熱抵抗 Λ^{-1} を用いるとよい。

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{d_3}{\lambda_3} + \dots$$

家のさまざまな部分 (窓、壁面など) について、伝熱係数は以下のように求められる。

$$k = \frac{\Lambda_1 A_1}{A_{\text{tot}}} + \frac{\Lambda_2 A_2}{A_{\text{tot}}} + \frac{\Lambda_3 A_3}{A_{\text{tot}}} + \dots$$

省エネをはかることは世界のエネルギー需要を低減するのに非常に重要である。良好な断熱性は、(CO₂排出の低減という意味で) 環境にとって良いだけでなく、経済にとっても良いことである。現在、省エネ設計された家の最大の伝熱係数は $0.50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ である。

4.3 レンガのみからなる壁面でこの要求を満たすにはどれくらいの厚さが必要か計算しなさい。

4.4 壁面の厚さは断熱材を使うことにより低減できる。典型的な壁面は、屋外側から厚さ $d_1=15\text{cm}$ のレンガ、厚さ $d_2=10\text{cm}$ のコンクリート、厚さ d_3 の断熱材 (ポリスチレンフォーム)、および厚さ $d_4=5\text{cm}$ の石膏からなっている。上記のような省エネハウスの設計要求を満たすために必要な断熱材の厚さおよび壁面全体の厚さを計算しなさい。

4.5 窓面はエネルギー損失の平均値を増大させる。問4.4で求めた壁面 15 m^2 のうち、平均伝熱係数が $0.70 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ の窓面を 4 m^2 含むものを考える。この場合、平均の k 値を同一に保

つには, 問4.4で求めた壁面の断熱材の厚さを何%増加させなければならないか?

表 1: さまざまな材料の熱伝導度

材料	$\lambda \cdot (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
コンクリート	1.10
建築用レンガ	0.81
ポリスチレン断熱フォーム	0.040
リノリウム(床のコーティング材)	0.17
石膏	0.35

公式:

$$P_w = \frac{A}{d} \lambda (T_2 - T_1)$$

壁面を透過する熱流:

面積A, 熱伝導度 λ , 温度T, 厚さd

解答

4.1 熱流 (heat flow)は

$$P_w = 150 \text{ m}^2 \cdot (0.24 \text{ m})^{-1} \cdot 0.81 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (25^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}) = 7.59 \text{ kW}$$

$$P_w = 150 \text{ m}^2 \cdot (0.36 \text{ m})^{-1} \cdot 0.81 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (25^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}) = 5.06 \text{ kW}$$

4.2 $P_w = 150 \text{ m}^2 \cdot (0.1 \text{ m})^{-1} \cdot 0.040 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (25^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}) = 0.90 \text{ kW}$

たとえ壁が薄かったとしても、熱伝導度がかなり低くなるので熱損失は小さくなる。

4.3 $k = \lambda \cdot d^{-1}$ よって $d = \lambda \cdot k^{-1} = 0.81 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})^{-1} \quad d = 1.62 \text{ m}$

4.4 省エネ設計された家の最大の伝熱係数は $0.50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ である.

伝熱係数 k は

$$k = \frac{\Lambda_1 A_1}{A_{\text{tot}}} + \frac{\Lambda_2 A_2}{A_{\text{tot}}} + \frac{\Lambda_3 A_3}{A_{\text{tot}}} + \dots$$

より

壁面一面が同じものなら

$$k = \Lambda_1 \cdot A_1 \cdot (A_{\text{tot}})^{-1}$$

壁面が同一のものなので $A_1 = A_{\text{tot}}$

よって $k = \Lambda$

$$\Lambda^{-1} = k^{-1} = (0.50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})^{-1}$$

また

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{d_3}{\lambda_3} + \dots$$

なので

レンガ, コンクリート, 断熱材, 石膏の熱抵抗と厚さをそれぞれ $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, d_1, d_2, d_3, d_4$ とすると

$$\Lambda^{-1} = d_1 \cdot (\lambda_1)^{-1} + d_2 \cdot (\lambda_2)^{-1} + d_3 \cdot (\lambda_3)^{-1} + d_4 \cdot (\lambda_4)^{-1}$$

よって

$$\Lambda^{-1} = k^{-1} = (0.50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})^{-1} = d_1 \cdot (\lambda_1)^{-1} + d_2 \cdot (\lambda_2)^{-1} + d_3 \cdot (\lambda_3)^{-1} + d_4 \cdot (\lambda_4)^{-1} =$$
$$0.15 \text{ m} \cdot (0.81 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^{-1} + 0.10 \text{ m} \cdot (1.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^{-1} + d_3 \cdot (0.040 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^{-1} + 0.05 \text{ m} \cdot (0.35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^{-1}$$

$$(0.50)^{-1} = 0.19 + 0.091 + (0.040)^{-1} \cdot d_3 + 0.14$$

$$(0.040)^{-1} \cdot d_3 = (0.50)^{-1} - 0.19 - 0.091 - 0.14$$

$$d_3 = 1.579 \cdot (0.040)$$

$$d_3 = 0.063 \text{ m} = 6.3 \text{ cm}$$

断熱材の厚さは $d_3 = 6.3 \text{ cm}$

$$\text{壁面全体の厚さは } d_1 + d_2 + d_3 + d_4 = 15 \text{ cm} + 10 \text{ cm} + 6.3 \text{ cm} + 5 \text{ cm} = 36.3 \text{ cm}$$

4.5 窓面の伝熱係数と面積を $\Lambda_1, A_1,$

壁面の伝熱係数と面積を $\Lambda_2, A_2,$ とすると

$$k = \Lambda_1 \cdot A_1 \cdot (A_{\text{tot}})^{-1} + \Lambda_2 \cdot A_2 \cdot (A_{\text{tot}})^{-1}$$

問4.4と同じ伝熱係数 $k=0.50\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ を保つとして $\Lambda_1=0.70\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, $A_1=4\text{m}^2$, $A_{\text{tot}}=15\text{m}^2$, $A_2=11\text{m}^2$ を代入して Λ_2 について解くと

$$0.50\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}=0.70\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}\cdot 4\text{m}^2\cdot(15\text{m}^2)^{-1} + \Lambda_2\cdot 11\text{m}^2\cdot(15\text{m}^2)^{-1}$$
$$\Lambda_2 = 0.427\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$$

このときの断熱材の厚さを d_3 とすると問4.4と同じ計算方法で

$$\Lambda^{-1}=k^{-1}=(0.427\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})^{-1}=d_1\cdot(\lambda_1)^{-1}+d_2\cdot(\lambda_2)^{-1}+d_3\cdot(\lambda_3)^{-1}+d_4\cdot(\lambda_4)^{-1}=$$
$$0.15\text{m}\cdot(0.81\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})^{-1}+0.10\text{m}\cdot(1.1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})^{-1}+d_3\cdot(0.040\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})^{-1}+0.05\text{m}\cdot$$
$$(0.35\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})^{-1}$$
$$(0.427)^{-1}=0.19+0.091+(0.040)^{-1}\cdot d_3+0.14$$
$$(0.040)^{-1}\cdot d_3=(0.427)^{-1}-0.19-0.091-0.14=2.34-0.19-0.091-0.14=1.919$$
$$d_3=1.919\cdot(0.040)$$
$$d_3=0.0767\text{m}=0.0767\text{m}=7.7\text{cm}$$

断熱材の厚さは $d_3 = 7.7\text{cm}$

壁面全体の厚さは $d_1+d_2+d_3+d_4=15\text{cm} + 10\text{cm} + 7.7\text{cm} + 5\text{cm} = 36.3\text{cm}$

問4.4で求めた断熱材の厚さは6.3cmなので

$$(7.7-6.3)\cdot(6.3)^{-1}\cdot 100=22\%$$

よって窓面はより高い熱伝導度を持つため断熱材の厚さを22%増加させなければならない

問題5：グリーンケミストリー — 超臨界CO₂の使用

近年、超臨界CO₂（臨界温度T_c = 304.3 K，臨界圧力P_c = 72.8 × 10⁵ Pa）中における反応が大きく注目されている。臨界点付近の流体の密度は容易に調整でき、さらに有機溶媒を代替できる「グリーンな（環境にやさしい）」溶媒とみなすことができるからである。この溶媒は、実際にカフェインの抽出に長い間使われてきた。しかし、二酸化炭素を圧縮しなければならないことがいくつかのデメリットの一つとなっている。

5.1 二酸化炭素を1 barから50 barに圧縮するのに要するエネルギーを計算しなさい。（圧縮後は体積50 ml, 298 K, 理想気体）

実在気体はファンデルワールズ式により示すことができる（この式は近似の域ではあるが）

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

CO₂の場合の係数:

$$a = 3.59 \cdot 10^5 \text{ Pa dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = 0.0427 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

5.2 温度305 Kおよび350 Kにおいて、密度220 g dm⁻³, 330 g dm⁻³, 440 g dm⁻³を達成するのに必要な圧力を計算しなさい。

二酸化炭素の溶解力や反応物の拡散性といった特性は、流体の密度に強く依存している。上記における計算結果は、密度は圧力変化により調整できることを示している。

5.3 臨界点近傍、あるいはより高い圧力/温度状態のどちらの領域の方が、より容易にこのような流体の特性を調整することができるか？（臨界定数および5.2の結果を踏まえなさい）

超臨界二酸化炭素中におけるアルコールの分子状酸素による酸化、例えばベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの酸化反応は、超臨界プロセスのひとつである。反応はPd/Al₂O₃触媒の存在下で進行し、選択性は95%である。

5.4 a) 主反応経路の量論関係を考慮した反応式を書きなさい。

b) どの反応がさらなる酸化時に進行することができるか（全酸化を除く）？-

二酸化炭素を溶媒および反応物としてホスゲンあるいは一酸化炭素の代わりに用いるのも上記とは別の超臨界プロセスのひとつである。有機炭酸塩やホルムアミドの触媒的生成については既に報告例がある。

- 5.5 a) メタノールと二酸化炭素からの炭酸ジメチルの生成の量論関係を考慮した反応式を書きなさい。もしホスゲンが反応物であった場合は炭酸ジメチルはどのように生成されるか。
- b) ホルミルホルホルリンは二酸化炭素とホルホルリンから適切な触媒の適用により合成することができる。この反応にはどのような反応物を加える必要があるか？ また反応スキームを書きなさい。
代わりに一酸化炭素を用いた場合は、反応スキームはどのように変化するか？
- 5.6 グリーンケミストリーの観点から、なぜ反応は一酸化炭素やホスゲンでなく CO_2 中で行うのがよいのか、その理由を2つ述べなさい。また、圧縮しなければならないという点は別にして、 CO_2 を反応物として用いる場合、 CO あるいは COCl_2 に比べてどのような点が主な障害となるか、一点述べなさい。

解答

5.1 $dW = -n \cdot R \cdot T \cdot dV/V$ よって $W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_1/p_2)$
 $n = p \cdot V \cdot (RT)^{-1} = (50 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 50 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3) \cdot (8.314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K})^{-1} = 0.10 \text{ mol}$
 $W = -0.10 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln(1/50) = 969 \text{ J}$

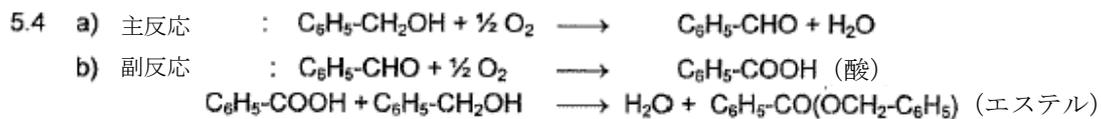
5.2 モル体積 $V_m = M \rho^{-1}$ を用いると簡便に計算できる。式 $[p + a \cdot (n \cdot V^{-1})^2] \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$ は簡略化され $[p + a \cdot V_m^{-2}] \cdot (V_m - b) = R \cdot T$ となる。

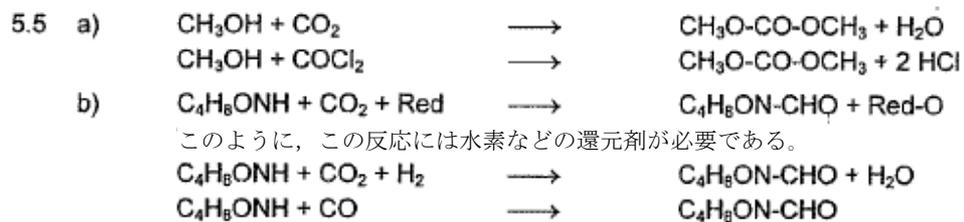
計算例 : ($\rho = 440 \text{ gdm}^{-3}$ $V_m = 0.10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ $T = 305 \text{ K}$)
 $[p + (3.59 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-6} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}) \cdot (0.1^2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^6 \text{ mol}^{-2})^{-1}] \cdot (0.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 0.0427 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 305 \text{ K}$

$p = 83.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$\rho \cdot (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}$	$V_m \cdot (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{-1}$	$T \cdot \text{K}^{-1}$	$p \cdot \text{Pa}^{-1}$
220	0.200	305	$71.5 \cdot 10^5$
330	0.133	305	$77.9 \cdot 10^5$
440	0.100	305	$83.5 \cdot 10^5$
220	0.200	350	$95.2 \cdot 10^5$
330	0.133	350	$119.3 \cdot 10^5$
440	0.100	350	$148.8 \cdot 10^5$

5.3 上の表の結果より、臨界温度付近での10 barの圧力変化で密度は約二倍に変化することがわかる。しかし、臨界温度から離れると、より高い圧力変化を加えないと同等の密度変化を与えることが出来ないようである。したがって、臨界点の温度/圧力近傍にて流体の特性を調整する方が容易である。





5.6 CO_2 は、 CO やホスゲンに比べて、毒性がなく、プロセスを安全に行うことが出来る。さらに、追加する溶媒が不要である為、 CO_2 を反応物および溶媒として使用するの都合がよい。 CO_2 排気を減らすという理由も考えられるが、それ程重要な意義をもたない。 CO_2 は CO やホスゲンよりも反応性が低いことは障害の一つである。したがって、適当な触媒を探索する必要がある（アミン類のホルミル化など、少数の反応に関しての触媒は既にみついている）。