

化学技術者のための
実用熱力学演習

栃木 勝己・宮野 善盛・船造 俊孝・鈴木 潔光
辻 智也・児玉 大輔・松田 弘幸

化学工業社

序 文

著者の一人である栃木は平成 23 年早春、長年勤めてきた日本大学を定年となった。時代を同じくして、友人であるドイツ Oldenburg 大学の Jürgen Gmehling 教授も定年となった。思い返せば、ともに大学では熱力学に立脚した研究・教育、特に相平衡関係の測定、推算、またデータベース構築に一生涯従事してきた。熱力学は蒸留、ガス吸収、液液抽出、晶析などの分離プロセスおよび化学反応における反応熱、平衡組成などを考えるときに必須の学問であり、いままで数多くの成書が出版されてきた。熱力学の教科書、参考書、演習書は定石ともいえる理論に研究者独自の解釈が時代に応じて応用され、理論および計算は時が経ても普遍的な部分がある。

本書の特徴は実用的なモデルを用いた例題を数多く取り入れている点にある。同時に Gmehling 教授の著書を翻訳した「実用熱力学」を定石として、現役の大学教員が講義にいかせるように最近の話題も取り入れた。これは、大学教員ばかりではなく、学生自らも熱力学を実感できるようにとの思いからである。

I 章の「Excel によるデータ処理」では、Excel および Visual BASAIC による数値計算を分かりやすく解説してある。

II 章の「実用熱力学」では、まず 1 章熱力学の基礎、2 章純物質の物性(その 1-PVT 関係-)、3 章純物質の物性(その 2-蒸気圧と蒸発潜熱-)、4 章臨界定数とモル熱容量までは純物質の物性について述べた。5 章から 11 章までは混合物物性を取り扱い、5 章混合物の物性、6 章相平衡の基礎、7 章気液平衡-常圧-、8 章気液平衡-高圧-、9 章液液平衡、10 章ガス溶解度、11 章固液平衡である。12 章反応熱、エントロピー変化、ギブス自由エネルギー変化と 13 章化学平衡ではエンタルピー、エントロピー、ギブス自由エネルギーを説明し、14 章熱力学プロセスではガスの液化などを記述し、最後の 15 章では熱物性データベースを紹介した。

II 章の例題のうちのいくつかは Excel と Visual BASIC による解答も示し、例題の理解を助けている。II 章には計 145 題の例題と問題があり、各著者の先生方に感謝致します。これらをまとめ本書の出版するにおいて、ご協力頂いた(株)化学工業社社長三澤忠則氏並びに三澤司朗氏に感謝したい。

2013 年晩夏

著者代表 栃木 勝己 しるす

目 次

I Excel によるデータ処理

1. Excel の基礎	3
1. 1 セル操作	3
1. 2 絶対参照・相対参照	4
1. 3 グラフ描画	6
2. Excel の応用	10
2. 1 標準偏差および回帰直線	10
2. 2 Newton 法	10
2. 3 ゴールシーク	10
2. 4 ソルバー	12
3. Visual Basic の基礎	15
3. 1 Visual Basic による Newton 法のプログラム	15
3. 2 マクロの記録	17
3. 3 同じ計算の繰り返し	18

II 実用熱力学

1. 熱力学の基礎	23
1. 1 系と周囲	23
1. 2 熱, 仕事	23
1. 2. 1 熱	23
1. 2. 2 仕事	24
1. 3 熱力学の第一法則, 熱力学の第二法則	25
1. 3. 1 熱力学の第一法則	25
1. 3. 2 熱力学の第二法則	26
1. 4 基礎式	28
1. 5 マックスウエルの関係	28
2. 純物質の物性(その 1—P-V-T 関係—)	29
2. 1 P-V-T 関係	29
2. 2 状態式	30
2. 2. 1 理想気体の状態式	30
2. 2. 2 実在気体の状態式	31
3. 純物質の物性(その 2)—蒸気圧と蒸発潜熱—	41
3. 1 相平衡	41
3. 2 蒸気圧	41
3. 2. 1 クラウジウス・クラペイロンの式	41
3. 2. 2 アントワン式, ディッパー式	44

3. 2. 3	デューリング線図	44
3. 2. 4	オスマー線図	45
3. 3	昇華圧	46
3. 4	蒸発潜熱	47
3. 5	蒸発潜熱の計算	47
4.	臨界定数とモル熱容量	50
4. 1	臨界定数	50
4. 1. 1	臨界定数の推算	50
4. 2	モル熱容量	52
4. 3	生成熱と生成ギブス自由エネルギー	55
4. 3. 1	標準生成熱	55
4. 3. 2	標準生成ギブス自由エネルギー	57
5.	混合物の物性	60
5. 1	混合量	60
5. 2	部分モル量	61
5. 3	ギブス・デューエム式	63
5. 4	理想混合物	65
5. 5	過剰量	65
5. 6	混合物中のフガシティー	66
6.	相平衡の基礎	69
6. 1	相平衡関係	69
6. 2	活量と活量係数	69
6. 3	状態式の混合物への適用	71
6. 3. 1	ビリアル展開式	72
6. 3. 2	3次型状態式	73
6. 4	化学理論	74
7.	気液平衡—常圧—	77
7. 1	気液平衡の基礎	77
7. 2	気液平衡のタイプ	79
7. 3	気液平衡計算	80
7. 3. 1	相対揮発度	80
7. 3. 2	活量係数式	80
7. 3. 3	活量係数式パラメータの決定	83
7. 3. 4	気液平衡の計算	84
7. 4	気液平衡データの熱力学的健全性	87
7. 5	共沸現象	88
8.	気液平衡—高圧—	91
8. 1	状態式と混合則の適用	92
8. 1. 1	状態式	93
8. 1. 2	混合則	93

8. 2	状態式による高圧気液平衡の計算プログラム	94
8. 3	高圧気液平衡の計算例	94
8. 4	固気平衡	97
9.	液液平衡	100
9. 1	液液平衡のタイプ	100
9. 2	液液平衡の計算基礎	101
9. 3	液液平衡の計算	103
9. 3. 1	図解法—2成分系—	103
9. 3. 2	数値計算法	104
10.	ガス溶解度	107
10. 1	ガス溶解度のタイプ	107
10. 2	ラウールの法則を用いる理想ガス溶解度の推算	109
10. 3	ヘンリーの法則	110
10. 3. 1	ヘンリー定数の温度・圧力依存性	112
10. 3. 2	ガス溶解度と溶媒の臨界温度の関係	112
10. 4	ガス溶解度の状態式を用いる計算	114
10. 5	化学反応を考慮したガス溶解度の計算	114
11.	固液平衡	116
11. 1	固液平衡のタイプ	116
11. 2	固液平衡の計算—基礎—	117
11. 3	単純共融系の固液平衡の計算	118
11. 3. 1	理想溶液	118
11. 3. 2	実在溶液	119
11. 4	固溶体系の固液平衡の計算	121
12.	反応熱, エントロピー変化とギブス自由エネルギー変化	123
12. 1	反応熱	123
12. 1. 1	反応熱の温度による変化	124
12. 1. 2	断熱火炎温度	124
12. 2	エントロピー変化	125
12. 2. 1	反応のエントロピー変化の温度による変動	126
12. 3	ギブス自由エネルギー変化	127
12. 3. 1	ギブス自由エネルギー変化の温度による変動	128
13.	化学平衡	131
13. 1	反応進行度	131
13. 2	反応の自由エネルギー変化と化学平衡	131
13. 3	化学平衡と平衡定数	132
13. 3. 1	気相反応, 液相反応の平衡定数	134
13. 3. 2	平衡定数の温度依存性	134
13. 4	平衡組成	135
13. 4. 1	気相反応	135

13. 4. 2	液相反応	138
13. 5	複合反応	140
14.	熱力学プロセス	144
14. 1	定常流れプロセス	144
14. 2	圧縮機とタービン	144
14. 2. 1	断熱圧縮機とタービン	144
14. 2. 2	冷凍圧縮機	145
14. 3	サイクルプロセス	145
14. 3. 1	カルノーサイクル	145
14. 3. 2	熱機関	146
14. 3. 3	冷凍機と熱ポンプ	148
14. 4	ガスの液化	148
15.	熱物性データベース	152
15. 1	DIPPR801 データベース	152
15. 2	NIST データベース	153
15. 3	DDB データベース	153
15. 4	DETERM データベース	156
15. 5	PPDS データベース	156
15. 6	API テクニカルデータブック	157
参考書		158
付 録		
1	水蒸気表	159
2	気体の定圧モル熱容量(理想気体状態)	160
3	標準生成熱, 絶対エントロピー, 標準生成自由エネルギー	161
4	一般化線図: 圧縮係数 z の線図を用いた高圧PVTの推算	163
5	活量係数式	164
索引		165