

第2版

演習 化学工学熱力学

大竹伝雄 共著
平田光穂

56362-5

丸善株式会社

78.013.1-44

二Z

第2版

演習

化学工学熱力学

大竹伝雄 共著
平田光穂

江苏工业学院图书馆
藏书章

丸善株式会社

著者の現職

大竹伝雄 中部大学工学部工業化学科教授
大阪大学名誉教授 工学博士

平田光穂 東京都立大学名誉教授 工学博士

第2版 演習 化学工学熱力学

平成 3 年 8 月 20 日 発行

© 1991

著 者 者

大 竹 伝 雄
平 田 光 穂

発 行 者

海 老 原 熊 雄

発 行 所

丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103

東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 中央印刷株式会社・製本 交通製本株式会社

ISBN 4-621-03626-2 C3058

序

本書の初版が刊行されたのは1960年(昭和35年)であり、それ以降30年の長期間にわたって増刷を続けることができた。このような好評をうけた理由の一つは、熱力学という学問が19世紀に確立された法則の上に成り立っている基本的な学問であること、もう一つは執筆方針が読者の共感を得たことではなかったかと考えている。初版の序文の一節を以下に再録する。

熱力学は理論的に整然と組み立てられた学問体系であって、理論そのものは抽象的なものであるが、もともと熱力学は最も効率のよい熱機関や反応装置をつくりたいという技術者の要求に応じて生れたものである。したがって少なくとも工学部の学生には熱力学は自然科学として教えるものではなく、応用科学として教えるべきであると著者らは考えている。本書は工学部の化学系の学生に実際に使える熱力学を教えることを目的として書かれた。そのため、実際的な数値を計算する方法および熱力学線図の使い方に重点を置いて書かれている。したがってエントロピーについても、その統計力学的な意味などの理論的な詳細を説明することはあえてしなかった。熱力学は理論式の誘導や理論的關係を単に読んだり聞いたりすることよりも、むしろエンタルピー、エントロピー、自由エネルギーなどのいわゆる状態量の数値に馴れ親しむことによって真の理解がなされることを著者らは信じている。

30年余を経過した現在、エネルギー工学の基礎である熱力学に対する関心は大いに高まってきている。この観点に立つとき、単位系の変更、記号の変化、その他とりあげた事象の時代による多少の差違などが考えられ、今回は、先の方針をそのまま受け継いで、内容を全面的に改訂した。改良のおもな要点は、単位系として完全にSIを採用したこと、例題、演習問題の内容も現代に適合したもの

を採用したこと、さらに従来、系がした仕事に正、したがって系に加えられる仕事に負の記号を付け、一方、系に加えられる熱量に正の符合を付けるといったことが慣例的に採用されていたが、IUPACの勧告に従って、系に加えられる仕事および熱量とともに正の符合を与えることにした。これによって統一的な見解が得られることになる。

今回も執筆にさいし、国内外の多数の著書、論文を参考にした。これらの著者に深く謝意を表したい。また十分注意したつもりであるが、誤り、不適当な表現も残されていることを恐れる。ご批判、ご注意を頂くことを私たちは心からお待ちしております。

本書が次の世代を担う若い学生諸君やエンジニアにとって、役に立つことがあれば、著者としてこれ以上の喜びはない。

最後に、本書の改訂にさいし、編集を担当された、丸善出版事業部の本間光子氏に厚く謝意を表したい。

1991年7月

大竹 伝 雄
平 田 光 穂

記 号 表

<p>A 面積 [m²]</p> <p>a 活量 [-]</p> <p>a 加速度</p> <p>a, b, c 熱容量の温度係数</p> <p>C 濃度 [mol/m³]</p> <p>C 積分定数</p> <p>C_{Pm} 平均比熱 (熱容量) [J/mol·K]</p> <p>C_{PM} 混合気体の比熱 [J/mol·K]</p> <p>C_P 定圧熱容量 [J/mol·K], [J/kg·K]</p> <p>C_V 定容熱容量 [J/mol·K], [J/kg·K]</p> <p>E_k 運動エネルギー [J]</p> <p>E_p 位置エネルギー [J]</p> <p>F 力 [N]</p> <p>F 摩擦損失 [J/kg]</p> <p>F 自由度 (相率の) [-]</p> <p>F Helmholtz の自由エネルギー [J]</p> <p>f フガシチー [Pa]</p> <p>G Gibbs の自由エネルギー [J]</p> <p>G_i° 標準生成自由エネルギー [J/mol]</p> <p>$\Delta G_{r,T}^{\circ}$ 反応の標準自由エネルギー変化 [J]</p> <p>g 重力の加速度 [m/s²]</p> <p>H エンタルピー [J]</p> <p>\bar{H} 比エンタルピー [J/mol], [J/kg]</p>	<p>\bar{H} 部分モルエンタルピー [J/mol]</p> <p>ΔH_c° 標準燃焼熱 [J/mol]</p> <p>ΔH_f° 標準生成熱 [J/mol]</p> <p>ΔH_r° 標準反応熱 [J/mol]</p> <p>ΔH_s 溶解熱 [J/mol]</p> <p>ΔH_v 蒸発(潜)熱 [J/mol], [J/kg]</p> <p>h 高さ [m]</p> <p>K 平衡定数 [-]</p> <p>K_c 濃度単位の平衡定数</p> <p>K_P 圧力単位の平衡定数</p> <p>K_x, K_y モル分率単位の平衡定数 [-]</p> <p>K_{ϕ} フガシチーで示した平衡定数 [-]</p> <p>K_{γ} 活量で示した平衡定数 [-]</p> <p>k 比熱比 (断熱係数) [-]</p> <p>M 分子量 [-]</p> <p>M 相数 (相率の) [-]</p> <p>m 質量 [kg]</p> <p>N 成分数 (相率の) [-]</p> <p>n モル数 (物質質量) [mol]</p> <p>n ポリトロープ指数 [-]</p> <p>P 圧力 [Pa]</p> <p>P_T 全圧 [Pa]</p> <p>P_i 成分 i の分圧 [Pa]</p> <p>P_c 臨界圧力 [Pa]</p> <p>P_r 対臨界圧力 [-]</p> <p>P° 純物質の蒸気圧 [Pa]</p>
--	--

Q	熱量 (系に加えられるとき正) [J]	\hat{U}	比内部エネルギー [J/mol], [J/kg]
R	気体定数 [J/mol·K]	u	流速 [m/s]
S°	標準エントロピー [J/mol·K]	V	容積 (体積) [m ³]
ΔS_r°	反応の標準エントロピー変化 [J/K]	v	比容積 [m ³ /mol], [m ³ /kg]
s	距離 [m]	W	仕事 (系になされるとき正) [J]
T	絶対温度 [K]	W_s	軸仕事 [J]
T_{ad}	断熱反応温度 [K]	X	転化率 [-]
T_b	標準沸点 [K]	X_e	平衡転化率 [-]
T_c	臨界温度 [K]	x	気相のモル分率 [-]
T_r	対臨界温度 [-]	x	乾き度 (クオリティー) [-]
t	時間 [s]	y	気相のモル分率 [-]
U	内部エネルギー [J]	z	垂直距離 [m]
		z	圧縮係数 [-]
α	解離度 [-]	ν	量論係数 [-]
γ	活量係数 [-]	ρ	密度 [kg/m ³]
μ	化学ポテンシャル [J/mol]	ϕ	フガシティー係数 [-]
μ	Joule-Thomson 係数 [K/Pa]		

パソコンによる化学工学便覧情報システム

PRODECE プロデス

PROcess DEsign assisting system for Chemical Engineers

化学工学会監修 情報処理振興事業協会・(株)東洋情報システム

プロデスは、改訂五版化学工学便覧に記載されている内容を対話入力により、パソコン上で実現したものです。すべてのデータ検索、技術計算が可能であり、各章毎が孤立したディスクとなっています。

PART I	基本物性ライブラリー	70,000円
	熱力学・物性1	50,000円
	伝熱	50,000円
	流動	50,000円
	蒸留	50,000円
PART II	化学反応速度1・2	1.2 各75,000円
	蒸発	75,000円
	吸収	75,000円
	抽出	75,000円
	乾燥1・2	1.2 各75,000円
	反応装置設計	75,000円
PART III	熱力学・物性2	75,000円
	熱力学・物性3	75,000円
	攪拌・捏和	75,000円
ハードディスク対応版		各テーマ 30,000円

適用機種

- 対象機種 NEC社 PC-9801シリーズ (XA, LTは除く)
IBM社 IBMパーソナルシステム/55™シリーズ

※但し、日本語MS-DOSが、別途必要となります。

- フロッピー・サイズ 5in 2HD, 3.5in 2HD

※ 価格は本体のみで、消費税は含まれておりません。

目 次

記 号 表	viii
1 序 章	1
1・1 化学工学熱力学の領域	1
1・2 基本的な用語	1
1・3 熱 と 温 度	3
1・4 力 と 圧 力	4
1・5 エ ネ ル ギ ー	4
1・6 仕 事 と 動 力	6
演 習 問 題	7
2 熱力学の第1法則	9
2・1 熱力学の第1法則	9
2・2 閉じた系に対するエネルギー収支	9
2・3 流れ系に対するエネルギー収支	12
2・4 熱力学データの数值表—水蒸気表—	15
2・5 機械的エネルギー収支	17
演 習 問 題	18
3 熱 化 学	21
3・1 熱 化 学	21
3・2 熱 容 量	21
3・3 熱容量に対する温度，圧力の効果	23
3・4 相転移のエンタルピー変化	28

3・5	潜熱の推算法	29
3・6	溶解, 混合過程の熱効果	31
3・7	反 応 熱	38
3・8	反応熱の計算	39
3・9	反応熱の温度による変化	42
3・10	反応プロセスのエネルギー収支	44
3・11	燃 料 と 燃 焼	48
	演 習 問 題	52
4	理 想 気 体	55
4・1	Boyle の法則と Charles の法則	55
4・2	理想気体の法則	56
4・3	混合気体の法則	58
4・4	理想気体のエネルギー	60
4・5	等 温 変 化	61
4・6	断 熱 変 化	62
4・7	ポリトロープ変化	65
	演 習 問 題	67
5	圧力-容積-温度関係 ($P-V-T$)	71
5・1	状 態 方 程 式	71
5・2	実在気体の状態方程式	71
5・3	対応状態の原理	75
5・4	圧 縮 係 数	76
5・5	混 合 ガ ス	76
5・6	フ ガ シ チ ー	77
	演 習 問 題	79

6 熱力学の第2法則	81
6・1 熱力学の第2法則	81
6・2 エントロピー	83
6・3 理想気体の混合	84
6・4 不可逆過程	86
6・5 熱力学の第1法則と第2法則	87
演習問題	88
7 熱力学的諸性質	89
7・1 エンタルピーとエントロピーの計算	89
7・2 自由エネルギーと内部エネルギーの計算	92
7・3 水蒸気表	94
7・4 気液2相領域の熱力学的性質	97
7・5 熱力学線図	98
7・6 圧縮係数による一般式	103
7・7 定圧比熱と定容比熱との関係	106
7・8 状態量の相互関係	107
演習問題	110
8 圧縮と膨張	111
8・1 理想的なりサイクルを組み立てている過程	111
8・2 理想的なサイクル	114
8・3 クリアランスのあるサイクル	115
8・4 多段圧縮(または多段膨張)	116
8・5 Joule-Thomson 膨張	118
8・6 流れ過程の圧縮および膨張	121
8・7 ヒートポンプの計算	121

演習問題	124
9 相 平 衡	125
9・1 相平衡の条件	125
9・2 相 律	127
9・3 多成分系のフガシチー	127
9・4 理想的混合物	129
9・5 活量と活量係数	130
9・6 Clausius-Clapeyron の式	131
演習問題	134
10 化 学 平 衡	135
10・1 化学平衡と平衡定数	135
10・2 いろいろな形の平衡定数	137
10・3 標準自由エネルギー	139
10・4 平衡定数の温度による変化	140
10・5 平衡定数の算出	142
10・6 気相反応における平衡	149
10・7 平衡組成の計算	150
10・8 平衡組成に対する原料組成，不活性成分の効果	153
10・9 異相系反応の平衡	157
10・10 並発反応の化学平衡	159
10・11 断熱反応温度と化学平衡	160
演習問題	162
付 録	167
付録1 基本的物理定数	167
付録2 無機物質の熱力学定数	167

付録 3 有機化合物の熱力学定数 172

付録 4 A 無機物質(気体)の低圧における定圧モル熱容量 175

付録 4 B 有機物質(気体)の低圧における定圧モル熱容量 176

付録 5 水 蒸 気 表 177

演習問題略解 179

索 引 185

1

序 章

1・1 化学工学熱力学の領域

熱力学 (thermodynamics) は熱的な現象を巨視的な立場から扱う学問分野の一つであって、三つの基礎原理のうゑに論理的に構成されている。熱力学第1法則はエネルギー保存の原理であり、熱力学第2法則は熱的過程の向きを与える法則であって、エントロピー増大の原理ともよばれている。熱力学第3法則は Nernst (ネルンスト) の熱定理ともよばれ、絶対零度には到達不可能であることを意味している。

熱力学は19世紀中頃から後半に至って完成されたもので、熱的平衡の条件と、平衡状態のあいだの変化の前後の関係を与えるものであって、変化の時間的記述はその範囲外である。その意味で熱力学は静力学的ではあるが、その適応範囲は広く、物理学、化学、生物学の外に、工学の諸分野で応用されている。

化学工学では化学工業に関するいろいろな問題を扱わねばならない。とりわけ化学プロセスにおける物理的あるいは化学的過程に必要な熱や仕事を決めたり、動力サイクルによって得られる仕事の計算、化学反応の平衡や異相間の物質移動に対する相平衡などは化学技術者の扱わねばならない熱力学の主要な分野である。

1・2 基本的な用語

熱力学を扱うには、そこで用いられる用語を明確に規定しておく必要がある。

a. 系と周囲 熱力学では考察の対象となる物質を系(system)、系に含まれないすべてを周囲(surroundings)といい、これらを分けるのが系の境界(boundary)であ

る。対象を系と周囲とに区別することは任意であるが、問題を解くさいの有効な手段である。系はその周囲との相互関係によって流れ系(または開いた系)(open system)と非流れ系(または閉じた系)(closed system)とに区別される。流れ系とは系とその周囲との間で物質やエネルギーの移動が起る場合であり、非流れ系とは系と周囲との間でエネルギーの移動はあるが、物質の移動の行われない場合である。またエネルギーも物質の移動も行われない場合を孤立系(isolated system)という。

b. 過程 系がある状態から他の状態に変化する道筋が過程(process)である。系の変化には物理的なものもあれば、化学的なものもあって、一定温度で過程が進行する場合が等温過程(isothermal process)であり、系と周囲との間に熱の出入りのないままに進行する過程を断熱過程(adiabatic process)という。また一定容積のもとで起る過程を定容過程(isochoric process)、定圧における場合を定圧過程(isobaric process)という。

c. 特性 圧力、温度、容積などのように系の状態を規定する変数を特性(property)といい、系が決れば、これらの特性も決るので状態量(quantity of state)ともいう。系の特性は容量的なものと同度的なものに分けられる。示量(extensive)特性は加成性をもち、全系の値は系の個々の値の和に等しい。その例は質量や容積であって、示量因子ともよばれる。示強(intensive)特性は温度や圧力のように加成性をもち、示強因子ともいう。このように直接測定できる特性の他に、熱力学で扱われる内部エネルギー、エンタルピー、エントロピーも、系の状態が決れば一義的に規定される系の特性であって、状態量である。しかし熱や仕事はエネルギーの一種であるが、系の変化過程によって決るので、状態量ではない。示量特性を用いて系の状態を記述するためには、物質の量を指定しなければならない。単位質量当りの特性を“比-”(specific-)、モル当りの特性を“モル-”(molar-)と、それぞれをよぶ。例えば比体積 [m^3/kg]、モル容積 [m^3/mol] のように表すと、これらは示強特性となる。

なお、系の状態量を考えるさい二つの観点がとられる。一つは系を全体的にとらえる巨視的(macroscopic)立場であり、他は系を構成する原子、分子の挙動を規定することによって系の状態量を考える微視的(microscopic)立場である。巨視的的特性は平均化された微視的的特性に等しい。この微視的立場から現象を説明しようとするのが統計熱力学(statistical thermodynamics)である。

d. 平衡 系の状態が無限時間おいても変化しないとき、その系は平衡(equi-

librium)にあるという。平衡状態では系の特性は一定に保たれる。熱的平衡では、系内の温度は均一で周囲と同一である。この他、機械的、化学的平衡がある。機械的平衡の系はそれに働く力が釣り合い、運動が起らない。化学的平衡では、それ以上化学反応が進行せず、すべての化学種の濃度は系内均一である。平衡状態の継続でプロセスが進行するときには、経路に沿った各段階の状態を規定することができ、これを可逆過程 (reversible process) とよんでいる。またこれは一連の静的平衡状態から構成されているから、準静的過程 (quasi-static process) という。

1・3 熱 と 温 度

熱がエネルギーの一種であることが確認されたのは 18 世紀の後半である。力学的仕事はほぼ完全に熱に変るが、熱 (heat) はその一部しか仕事 (work) に変らないことが実験的に明らかにされたのは 19 世紀前半の多くの科学者の努力の結果であり、これによって熱力学の体系の基礎が確立された。

熱量は系としての物質に周囲から出入りするさいの温度変化によって表され、基準物質として水が採用されている。一般に 1g の水の温度を 1°C 上昇させるのに必要な熱量を 1cal とよんでいる。このさい水の熱容量が温度によって変化するので、精度が要求されるときには温度範囲が規定される*。

この熱量単位は長年にわたって採用されてきている。熱と仕事は本質的に同一エネルギーであることがわかり、1cal がどれだけの仕事量に相当するかを、熱の仕事当量 (mechanical equivalent of heat) とよび、この正確な値を決定するために種々の実験が行われた。なかでも Joule (ジュール) の研究は有名である。

現在は 1960 年の国際単位系 (SI) の採用にともない、熱化学カロリー $1\text{cal}=4.184\text{J}$ (joule, ジュール) であることが認められ、エネルギーの単位は J のみとなり、熱の仕事等量の意義は失われた。本書では熱化学カロリーを採用することにする。

温度 (temperature) は、よく知られるように、熱的平衡にある物体を構成する分子の不規則な運動による熱エネルギーの尺度である。従来一般に用いられてきたのは、水の凝固点を 0 度、水の標準沸点を 100 度とするセ氏目盛 °C である。熱力学では絶対温度目盛 K が用いられる。これはまた SI 系の基本単位であって、熱力学温度とよび、

* カロリーには種々の表現がある。IT (国際表) カロリー $1\text{cal}_{\text{IT}}=4.1860\text{J}$ 、15 度カロリー $1\text{cal}_{15}=4.1855\text{J}$ 、熱化学カロリー $1\text{cal}_{\text{th}}=4.1840\text{J}$ 、平均カロリー $1\text{cal}=4.1897\text{J}$ 。

その単位は K (kelvin, ケルビン) で表される。°C と K との間にはつぎの関係がある。

$$K = ^\circ\text{C} + 273.15 \quad (1 \cdot 1)$$

1・4 力 と 圧 力

Newton の運動の第 2 法則によれば、力 F は質量 m と加速度 a の積に比例する。

$$F = am \quad (1 \cdot 2)$$

$m = 1\text{kg}$, $a = 1\text{m/s}^2$ のとき, $F = 1\text{kg} \cdot \text{m/s}^2$ となり, これを SI では 1N (newton, ニュートン) という。

圧力 (pressure) は単位面積当りの力と定義され, 圧力を P , 面積を A で示すと,

$$P = F/A \quad (1 \cdot 3)$$

SI では, 圧力の単位は $1\text{kg/m} \cdot \text{s}^2$ を 1Pa (pascal, パスカル) とよぶ。これはまた 1N/m^2 である。

またよく用いられる圧力の単位に bar があり, 国際単位系で特別の用法として認められている。 $1\text{bar} = 10^6\text{dyn/cm}^2 = 10^5\text{Pa} = 100\text{kPa}$ 。

圧力はまたその圧力と釣り合った液体柱の高さで表される。いま液体の密度を ρ , 液柱の高さを h , 重力の加速度を g で示すと,

$$P = h\rho g \quad (1 \cdot 4)$$

標準大気圧 1atm は 760mmHg と定義され, $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$ に相当する。

[例題 1・1] 標準大気圧 1atm は 0°C における水銀柱 760mm の示す圧力である。これを SI で示せ。水銀の密度は 13.595g/cm^3 , 重力の加速度 $g = 980.66\text{cm/s}^2$ 。

[解] $h = 0.760\text{m}$, $g = 9.8066\text{m/s}^2$

$$\rho = 13.595 \text{ (kg/1000g)} / [1\text{cm}^3 / (0.01)^3\text{m}^3] = 13.595 \times 10^3\text{kg/m}^3$$

$$P = h\rho g = 0.760\text{m} (13.595 \times 10^3\text{kg/m}^3) (9.8066\text{m/s}^2)$$

$$= 1.01325 \times 10^5\text{kg/m} \cdot \text{s}^2 = 1.01325 \times 10^5\text{N/m}^2$$

$$= 1.01325 \times 10^5\text{Pa} = 101.325\text{kPa}$$

1・5 エ ネ ル ギ ー

省エネルギー, エネルギー危機と日常生活でよく耳にするが, エネルギーは説明しにくい概念の一つである。科学的には, エネルギー (energy) は仕事をする能力と定義される基本的な物理量で, エネルギーは直接感知できないが, 物質に対するその効