

ろうそくの科学 熱力学編

「ロウソクの科学」の本は数多く出版されています。興味深い実験が紹介されています。
ロウソクはどこから出来ているのか、訳注に、成分が記されています。
しかし本には、その融点や沸点や燃焼式に関する情報が載っていません。
そこで本書は、熱力学データを用いて燃焼を説明します。

- 1章 ろうそくとは
- 2章 化学熱力学のデータ
- 3章 ろうそくの燃焼
- 4章 メタン、プロパン、メタノールの燃焼（この章は復習です）

本書で用いた熱力学計算ソフトウェア： CaTCalc SE

参考：

- 「ロウソクの科学」、M.Faraday/著、竹内敬人/訳、岩波書店 (2010).
- 「ビジュアル理科事典」、学研プラス (2015).
- HSC Chemistry 2023 (10.2.2.0).

株式会社 材料設計技術研究所

第1章 ろうそくとは

ロウソクはどこから出来ているのか、本の訳注に、成分が3つ記されています。

<input type="checkbox"/> Paraffin	C_nH_{2n+2}	炭素数が20以上くらいから常温で固体になる
<input type="checkbox"/> ステアリン酸	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	$C18H36O2$ 常温で固体
<input type="checkbox"/> パルミチン酸	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	$C16H32O2$ 常温で固体

本書では、HSC Chemistry のデータ [比熱式、 ΔH 値、 ΔS 値] を用いて、ギブス自由エネルギー式に換算した。
次の6個の熱力学データを新規に作成した。

パルミチン酸の固相、液相、ガス相。
 $C20H42$ の固相、液相、ガス相。

融点 62 °C 沸点 351 °C
融点 37 °C 沸点 343 °C

固相、液相、ガス相のデータが揃うと、融点、沸点、燃焼計算ができる。



表1 热力学データ有無

CaTCalcに標準装備されているデータ	IdealGas.adb ファイル中に無いデータ
メタン CH4 (gas)	
プロパン C3H8 (gas)	
メタノール CH3OH (Liq),(gas)	
エタノール C2H5OH (Liq),(gas)	
C-H-N-O 4元系において 炭素数20までを含むガス種は361個	
C ₂₀ H ₄₂ (gas)	パルミチン酸 C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (gas) = CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH ステアリン酸 C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (gas) = CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH C ₂₀ H ₄₂ (solid), (Liq)

第2章 化学熱力学のデータ

熱力学計算ソフトウェアを用いて計算から得られるデータを表2に示す。 表2のG列はギブス自由エネルギー、 H列はエンタルピー、 S列はエントロピー、 Cp列は比熱である。

表2のH列は、標準生成エンタルピーである。 $\triangle H_f^0$

メタンの反応式



反応熱は

$$\begin{aligned} & [-393.51 + 2 * (-241.83)] - [-74.6 + 2 * (0)] \\ & = -802.57 \end{aligned}$$

と算出できる。 単位 kJ/mol



表2 計算から得られた熱力学量

		温度 °C	G kJ/mol	H kJ/mol	S J/molK	Cp J/molK
O2	(gas)	25	-61.133	0	205.04	29.378
CO2	(gas)	25	-457.218	-393.51	213.678	37.135
H2O	(gas)	25	-298.101	-241.83	188.720	33.588
N2	(gas)	25	-57.096	0	191.5003	29.124
メタン	CH4 (gas)	25	-130.134	-74.6	186.2616	35.691
プロパン	C3H8 (gas)	25	-185.242	-104.68	270.2054	73.589
メタノール	CH3OH (liq)	25	-276.856	-238.91	127.27	81.080
メタノール	CH3OH (gas)	25	-272.407	-200.94	239.7007	44.039
C20H42	(gas)	25	-734.149	-456.094	932.6003	462.838
本作業で新規に作成した						
パルミチン酸	C16H32O2 (sol)	25	-1088.714	-891.5	661.458	463.909
パルミチン酸	C16H32O2 (Liq)	70	-1121.419	-813.619	896.986	544.029
パルミチン酸	C16H32O2 (gas)	25	-1002.699	-675.933	1095.978	379.377
パルミチン酸	C16H32O2 (gas)	70	-1053.292	-657.873	1152.321	423.444
C20H42	2610 (sol)	25	-847.669	-691.075	525.218	522.901
C20H42	2610 (Liq)	40	-855.745	-683.009	551.609	552.792
C20H42	EIC (gas)	25	-757.058	-398.134	1203.837	478.789

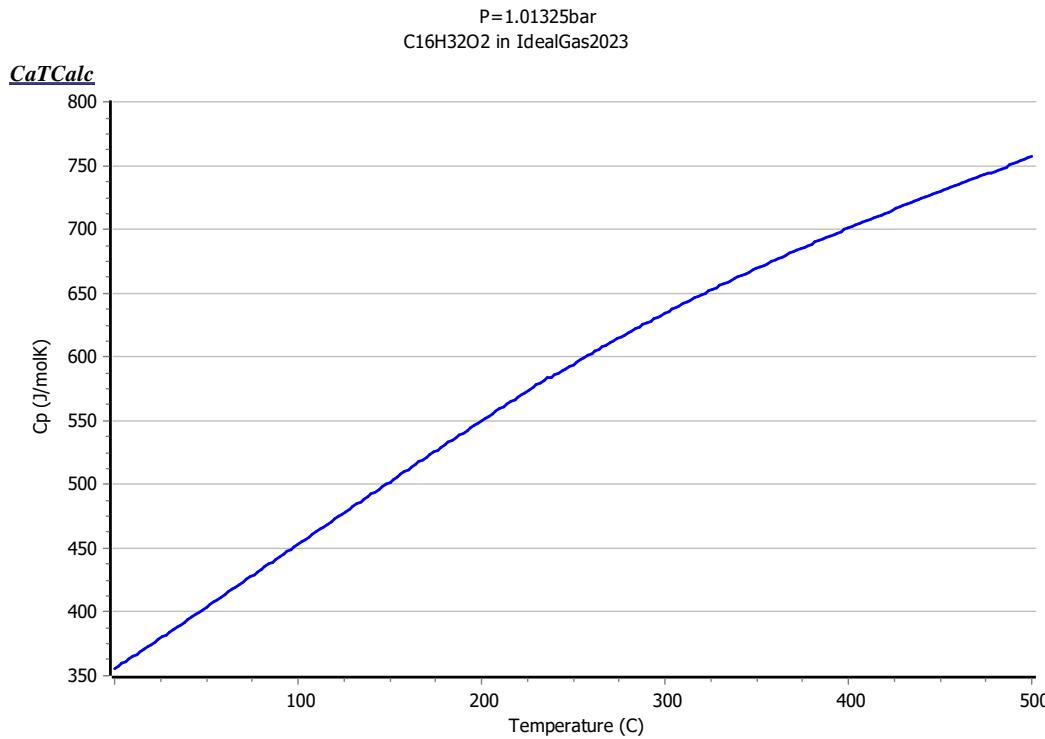


図1 ギブス自由エネルギーを元に計算した
C16H32O2 ガス種の比熱

出典の比熱式は5個あり、150から510K,
510から750K, 750から2000K, 2000から
4000K, 4000から6000Kの温度区間である。
出典の比熱値を再現できた。

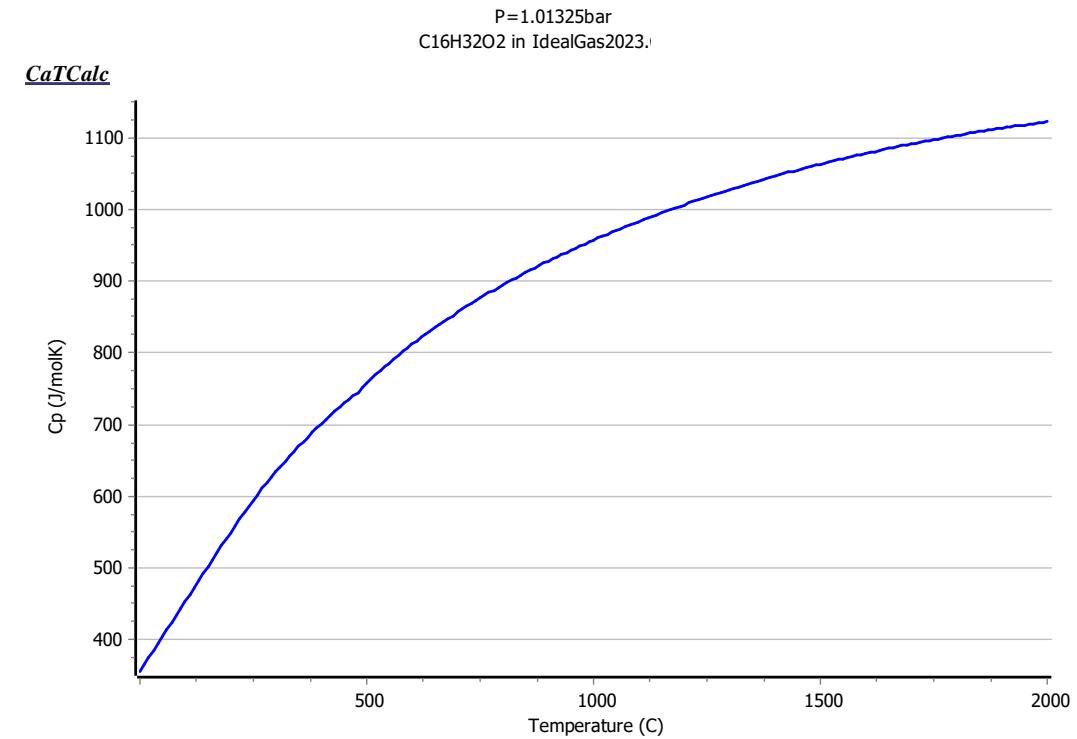


図2 温度範囲を2000°Cまでにした図

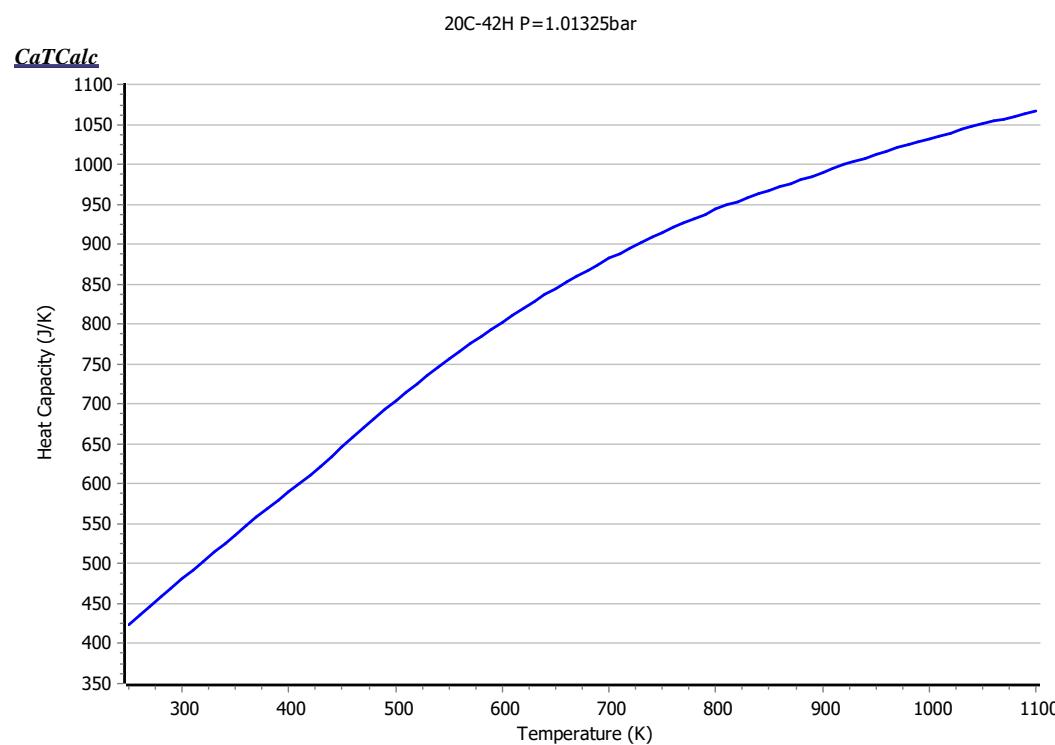


図3 ギブス自由エネルギーを元に計算した
C20H42ガス種の比熱

出典の比熱式は4個あり、150から430K,
430から900K, 900から2400K, 2400から
5000Kの温度区間である。
出典の比熱値を再現できた。

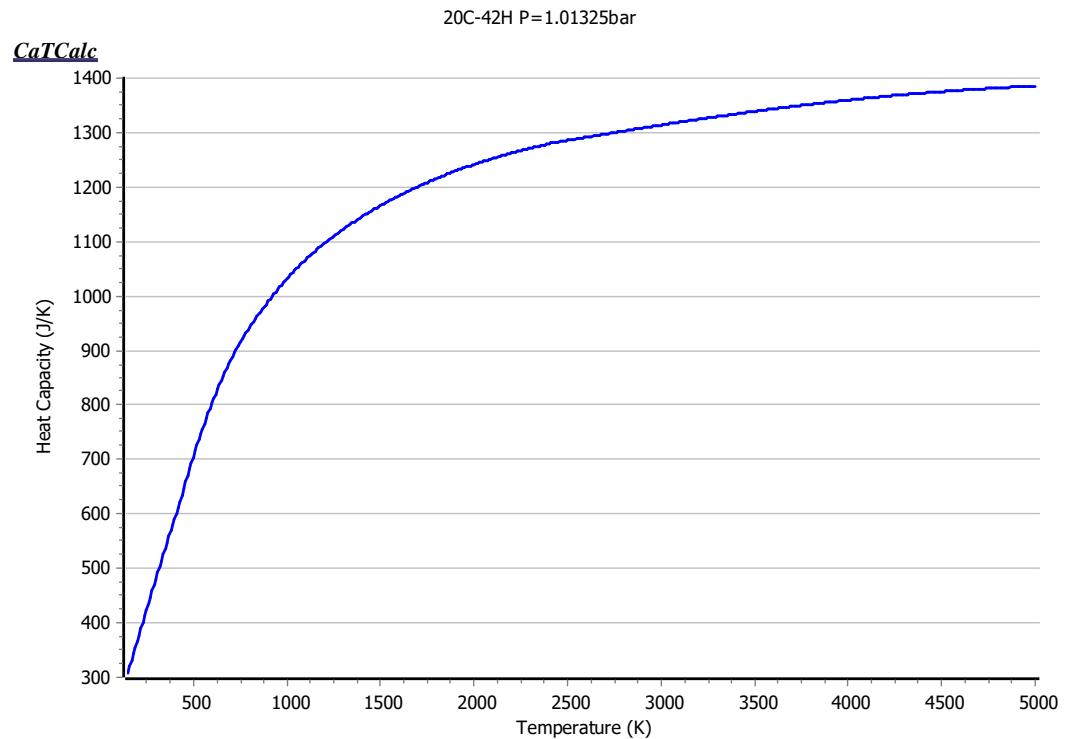


図4 温度範囲を5000 Kまでにした図

20C-42H P=1.01325bar

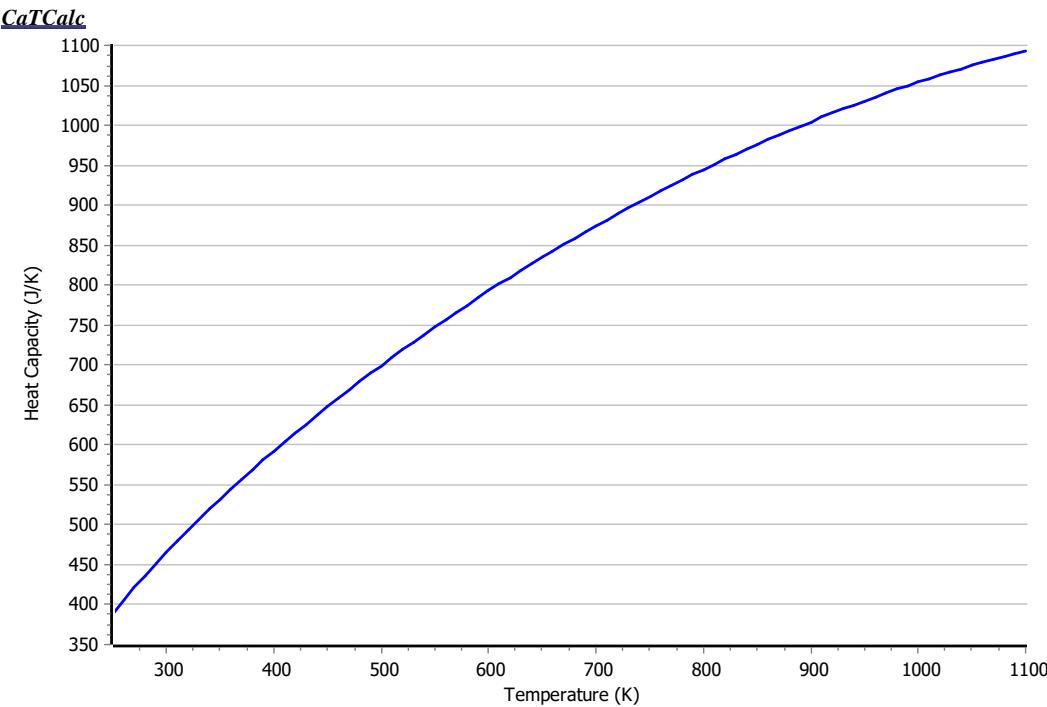


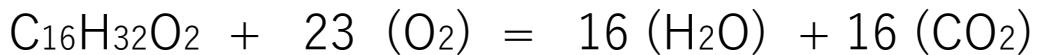
図 5 CaTCalc SE Basic 2.6.2.1
RICT-IdealGas.adb (2019/10/15) の
Gas相の Species C20H42 の比熱

温度範囲は298.15 から 1100 K である。

第3章 ろうそくの燃焼

3 - 1 パルミチン酸

1モル当たりの計算



窒素を含む反応

空気過剰率 1.2



入力原料を $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (Liq) とし、
系の圧力は 1 気圧、
断熱燃焼温度を求める基準を T (C) = 70 °C と指定した。

計算結果より、生成物 H_2O ガスのモル数は、 $140.6455 \cdot 0.112126 = 15.77$
生成物 CO_2 ガスのモル数は、 $140.6455 \cdot 0.111873 = 15.73$
となる。ほぼ反応式のモル数を再現できた。熱分解が生じている。

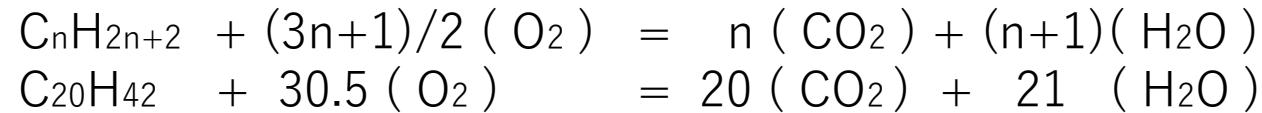


計算結果	
断熱燃焼温度	1830 °C
ガス相モル数	140.6455
ガス種のモル比率	
CO	0.001888
CO ₂	0.111873
H	0.000062
H ₂	0.000382
H ₂ O	0.112126
N ₂	0.735982
NO	0.003744
O	0.000250
O ₂	0.031246
OH	0.002443

入力原料を C₁₆H₃₂O₂ (gas) にした場合
系の圧力は 1 気圧、
断熱燃焼温度を求める基準を T (C) = 70 °C と指定した。

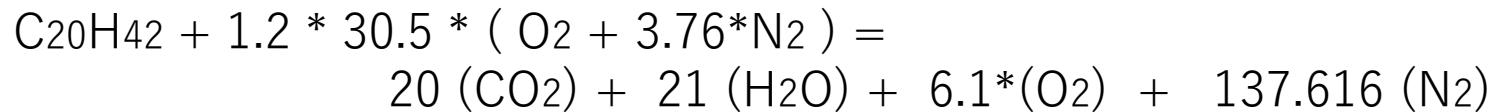
計算結果	
断熱燃焼温度	1853 °C
ガス相モル数	140.687
ガス種のモル比率	
CO	0.002227
CO ₂	0.111500
H	0.000076
H ₂	0.004443
H ₂ O	0.111899
N ₂	0.735657
NO	0.003957
O	0.000292
O ₂	0.031251
OH	0.002691

3 – 2 パラフィン

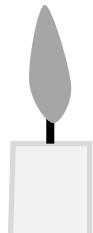


窒素を含む反応

空気過剰率 1.2



入力原料を $C_{20}H_{42}$ (Liq) とし、
系の圧力は 1 気圧、
断熱燃焼温度を求める基準を $T (C) = 40 ^\circ C$ と指定した。



計算結果	
断熱燃焼温度	1827 °C
ガス相モル数	185.0549
ガス種のモル比率	
CO	0.001744
CO ₂	0.106332
H	0.000060
H ₂	0.000371
H ₂ O	0.111874
N ₂	0.741784
NO	0.003739
O	0.000245
O ₂	0.031439
OH	0.002409

まとめ

ろうそくの燃焼を、ソフトウェアを用いて、計算することが出来た。

「ビジュアル理科事典」によると、ろうそくの炎の温度は炎心では約900°C、内炎では約1200°C、外炎では約1400°Cとある。完全燃焼の場合は、概ね計算できたと言える。

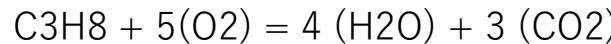
ろうそくが燃えて、ろうそくが短くなる際には、目に見えない物質に変わり、その物質量を確かめることが出来た。

5円玉の1枚の重さ（約4グラム）のろうそくを入力原料にした場合、燃焼温度がどうなるのか興味深い。
次のステップとして、すす（煤）が生じる状態のろうそくを取り上げたい。

株式会社 材料設計技術研究所

プロパン (C₃H₈) の断熱燃焼温度 (断熱火炎温度)

C₃H₈ の 1 モル当たりの計算



窒素を含む反応

空気過剰率 1.4

空気中の酸素のモル分率=0.21、窒素のモル分率=0.79、比=(0.79/0.21)=3.76 とする



左辺を反応物 (入力原料 Feed) と呼ぶ。

右辺を生成物と呼ぶ。

CaTCalcでは反応物の値を入力すれば良い。生成物の情報は指定しない。(生成物のガス種は計算により求まると考える。)

系の圧力は 1 気圧とする。

エンタルピーの表では 25°C を基準にしているため、同様に断熱燃焼温度を求める基準を T (C) = 25 °C と指定する。

以上を設定後 Calculate ボタンをクリックするだけで計算が始まる。

Feed/Activity Conditions				Default Unit: mol (formula)
Phase	Species	Unit	Value	
Gas	C ₃ H ₈	mol	1	
Gas	O ₂	mol	7	
Gas	N ₂	mol	26.32	

Equilibrium Calc

Phase Diagram

Liquidus Projection

Solidification Simulation

Individual Phase Energies

Extra Conditions

H-S Target

dH 0

dS

Fix Feed Condition

T-different

T (C) 25

P (bar) 1.01325

Para-Equilibrium

プロパン (C3H8) の断熱燃焼温度 (断熱火炎温度)

C3H8 の 1 モル当たりの計算

計算結果

断熱燃焼温度は 1629°C

ガス相の総モル数は 35.33541 モル

H2O_ガスのモル数は $35.33541 * 0.112602 = 3.98$ となる。

このように生成物 (H2O), (CO2), (O2), (N2) の 4 つで 99.6%を占めるため手計算とほぼ同じ結果となる。CatCalc は主なガス種のエンタルピーの表を標準装備している。

一方、空気過剰率を変えたり、窒素の比率を変えた環境では 2000K 以上になることがある。2000K 以上では熱解離の影響を含めて燃焼ガスの組成を求めなければならない。

(熱解離反応の例 : $\text{CO}_2 \rightarrow (\text{CO}) + 1/2(\text{O}_2) - \Delta Q$ これは吸熱反応)

また、CO, CO2, H2, H2O, N, N2, NO, O, O2, OH

など数多くのガス種を考慮する場合には手計算では難しくなる。

そこで、熱力学計算ソフトウェアを用いることで断熱燃焼温度と生成物ガスの組成を簡単に求めることができる。

炭素数 3 までを含む C-H-N-O 4 元系において、ガス相中のガス種 (Species) の数は 127 個ある。 計算はこの 127 個全てを含めて行った。 計算結果のガス種にはこの上位 7 個のみを記載した。

		T (C)	1628.857
Phase	DataBase	P (bar)	1.01325
Gas	IdealGas	mol (formula)	35.33541
		Activity	1

計算結果

ガス種のモル比率

CO	0.000200
CO2	0.084701
H2O	0.112602
N2	0.743426
NO	0.002868
O2	0.054994
OH	0.001065

メタン (CH₄) の断熱燃焼温度 (断熱火炎温度)

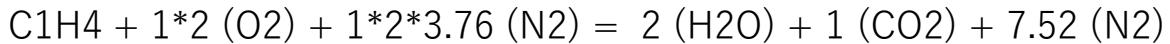
CH₄ の 1 モル当たりの計算



窒素を含まない場合

窒素を含む反応の場合

空気過剰率 1.0



計算結果

断熱燃焼温度	2777 °C
ガス相モル数	3.723429

ガス種のモル比率

CO	0.155546
CO ₂	0.113023
H	0.048959
H ₂	0.071715
H ₂ O	0.391108
O	0.038098
O ₂	0.081880
OH	0.099621

計算結果

断熱燃焼温度	1952 °C
ガス相モル数	10.59883

ガス種のモル比率

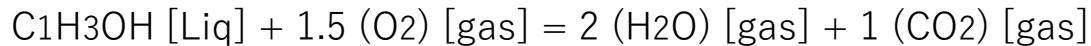
CO	0.008931
CO ₂	0.085419
H	0.000358
H ₂	0.003577
H ₂ O	0.183348
N ₂	0.708584
NO	0.001855
O	0.000210
O ₂	0.004524
OH	0.003168

入力原料をガス相の C1H₄ [gas] とし、
系の圧力は 1 気圧、
断熱燃焼温度を求める基準を
T (C) = 25 °C と指定した。

メタノール (CH₃OH [Liq]) の断熱燃焼温度 (断熱火炎温度)

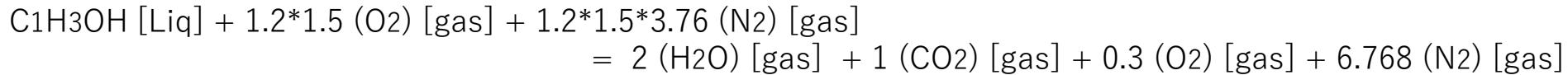
メタノールの融点は約 -98°Cであり、室温では液体である。

CH₃OH の 1 モル当たりの計算



窒素を含む反応

空気過剰率 1.2



入力原料を液相の C₁H₃OH [Liq] とし、
系の圧力は 1 気圧、
断熱燃焼温度を求める基準を
T (C) = 25 °C と指定した。

計算結果	
断熱燃焼温度	1714 °C
ガス相モル数	10.07835
ガス種のモル比率	
CO	0.000688
CO ₂	0.098535
H	0.000026
H ₂	0.000303
H ₂ O	0.197203
N ₂	0.670281
NO	0.002513
O	0.000102
O ₂	0.028497
OH	0.001850