

2 – 2 融解熱と蒸発熱

株式会社材料設計技術研究所

水、メタノール、パルミチン酸、パラフィンの融解熱と蒸発熱を計算により求めた。

図2-1に1気圧におけるH₂Oの自由エネルギーの温度変化を示す。熱力学量の「自由エネルギー」を用いる理由は、この値の負に大きい相が安定（平衡）である、と言える。-50°Cから0°Cまでは、H₂Oの固体、氷が安定である。0°Cから100°Cまでは、H₂Oの液体、水が安定である。100°Cから150°Cまでは、H₂Oのガス、水蒸気が安定であることがこの図から判断できる。図2-2にH₂Oのエンタルピーの温度変化を示す。0°Cにおいて、-293.70から-287.70に変化している。この差は6.00となる。100°Cにおいては、-280.14から-239.29に変化している。この差は40.85となる。（計算値）前者の差が融解熱(kJ/mol)、後者の差が蒸発熱(kJ/mol)である。

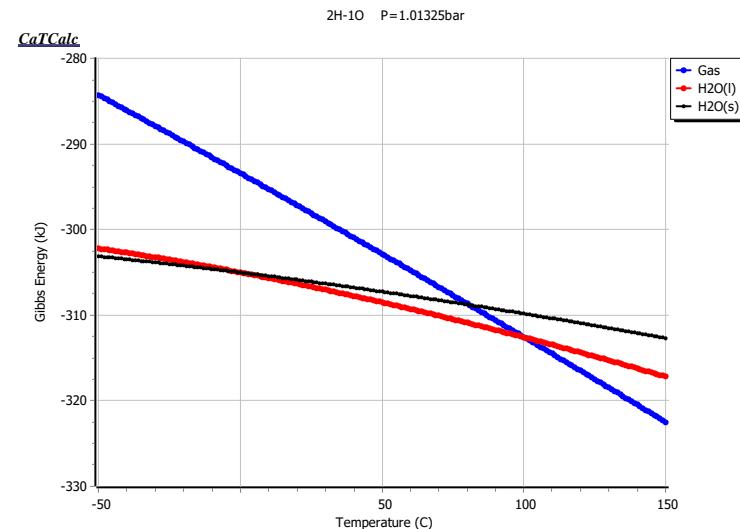


図2-1 H₂Oの自由エネルギーの温度変化図

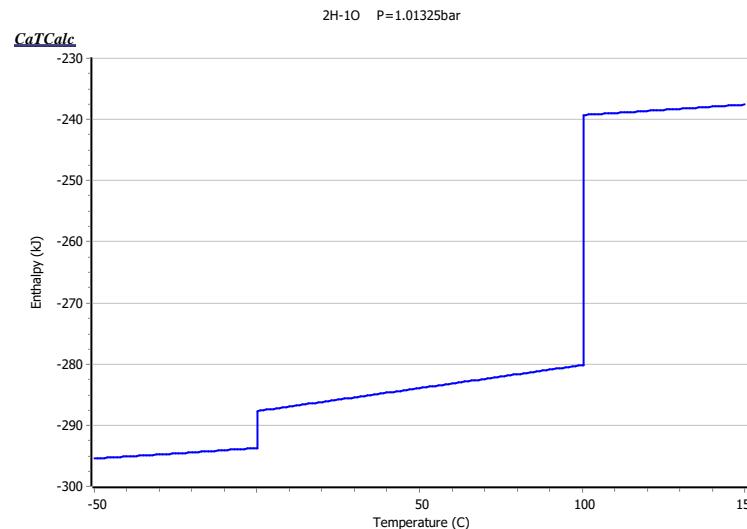


図2-2 H₂Oのエンタルピーの温度変化図

図2-3にメタノール CH₃OH のエンタルピーの温度変化を示す。（これは計算値）

65.5 °Cにおいて、液相の CH₃OH から ガス相の CH₃OH に変わっている。

65.5 °Cにおいて、エンタルピーは -235.45 から -199.10 に変化している。この差は 36.35 となる。（計算値）

この差が蒸発熱 (kJ/mol) である。

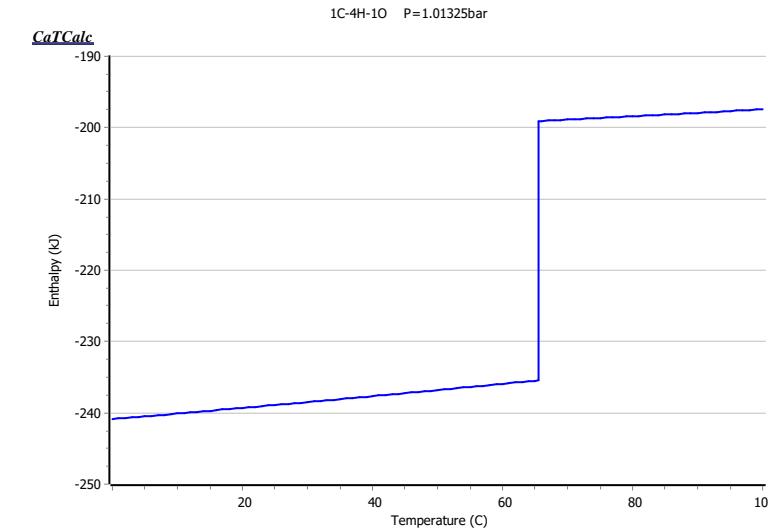


図2-3 メタノールのエンタルピーの温度変化図

表2-2 に融解・蒸発エンタルピー値を示す。

圧力P、温度Tで状態変化を起こすときのエンタルピー変化 ΔH

1 atm = 101325 Pa

表2-2

出典は「化学便覧 基礎編 改訂6版、丸善出版(2021)」

化合物		融解 蒸発	圧力	温度	ΔH
			P atm	T K	kJ/mol
水	<chem>H2O</chem>	融解	1	273.15	6.01
		蒸発	1	373.15	40.66
エタノール	<chem>C2H5OH</chem>	融解	-	159.00	4.931
		蒸発	1	351.7	38.6
エタン	<chem>C2H6</chem>	融解	-	90.34	6.46
		蒸発	1	184.53	14.72
パルミチン酸	<chem>C16H32O2</chem>	融解	-	328	42.3
プロパン	<chem>C3H8</chem>	融解	-	85.45	3.52
		蒸発	1	231.04	18.77
メタノール	<chem>CH3OH</chem>	融解	-	175.59	3.215
		蒸発	1	337.7	35.21
メタン	<chem>CH4</chem>	融解	0.115	90.67	0.939
		蒸発	1	111.67	8.180
ベンゾフェノン	<chem>C13H10O</chem>	融解	-	321.03	18.19
		蒸発	1	579	59.4
2-ナフトール	<chem>C10H8O</chem>	融解	-	393.8	18.9
		蒸発	1	561	58.2

図2-4 にパルミチン酸 C16H32O2 のエンタルピーの温度変化を示す。 (計算値)

61.6 °Cにおいて、固相の C16H32O2 から液相の C16H32O2 に変わっている。

61.6 °Cにおいて、エンタルピーは -789.63 から -740.45 に変化している。この差は 49.18 となる。この差が融解熱 (kJ/mol)。

351.4 °Cにおいて、液相の C16H32O2 からガス相の C16H32O2 に変わっている。

351.4 °Cにおいて、エンタルピーは -582.81 から -501.67 に変化している。この差は 81.14 となる。この差が蒸発熱 (kJ/mol)。

図2-5 にパラフィン C20H42 のエンタルピーの温度変化を示す。 (計算値)

37.4 °Cにおいて、固相の C20H42 から液相の C20H42 に変わっている。

37.4 °Cにおいて、エンタルピーは -542.44 から -488.36 に変化している。この差は 54.08 となる。この差が融解熱 (kJ/mol)。

343.1 °Cにおいて、液相の C20H42 からガス相の C20H42 に変わっている。

343.1 °Cにおいて、エンタルピーは -260.60 から -190.29 に変化している。この差は 70.31 となる。この差が蒸発熱 (kJ/mol)。

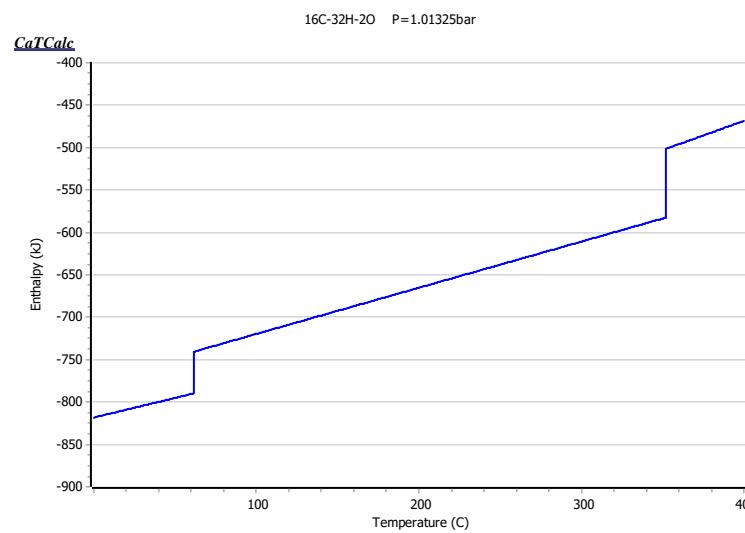


図2-4 パルミチン酸のエンタルピーの温度変化図

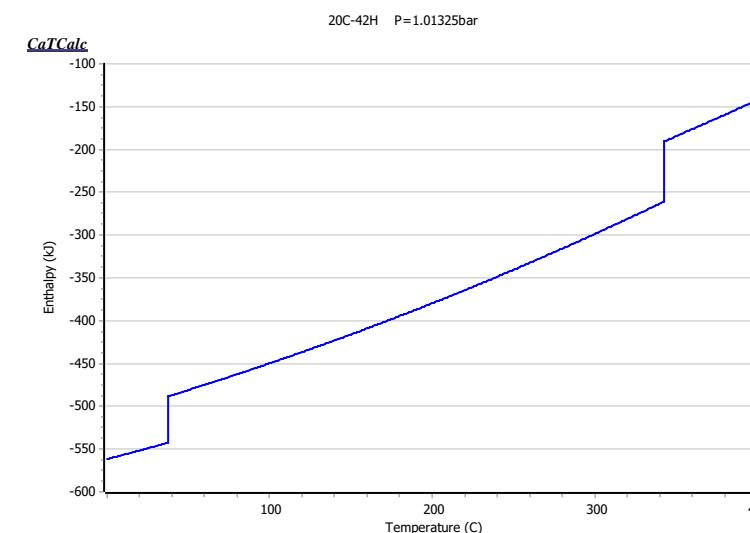


図2-5 パラフィンのエンタルピーの温度変化図

2 – 3 熱力学データの確認

CaTCalc SE basic ソフトウェアを用いて、Data画面にて Gas相を選択し、該当するSpecies をダブルクリックする。 例えば一酸化炭素 CO. Property Calculation画面が表示されるので、温度 T(C) = 25、圧力 P (bar) = 1.01325 を確認し、Calculate ボタンを押す。 表3のCO行の値を得る。

JANAF のデータを確認してみる。

ホームページ <https://janaf.nist.gov/> にて、周期律表をクリックする。元素 C を選択する。

元素 C を含む化合物の一覧が表示されるので、Formula欄 CO の view をクリックする。

するとJANAF形式テーブルが表示される。温度 298.15 K 行の Cp値、S値、△H値は表3と同じ値である。

△_fG⁰ 欄は、標準生成ギブス自由エネルギーである。

表3のG値を用いて検算してみよう：

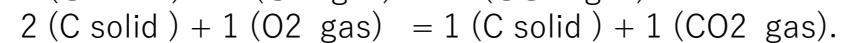
$G^0(\text{CO})_{\text{gas}} = G(\text{CO})_{\text{gas}} - (G(\text{C})_{\text{solid}} + 0.5*G(\text{O}_2))$	= -169.435 + 1.710 + 0.5*61.133	= -137.159
$G^0(\text{CO}_2)_{\text{gas}} = G(\text{CO}_2)_{\text{gas}} - (G(\text{C})_{\text{solid}} + 1*G(\text{O}_2))$	= -457.218 + 1.710 + 1*61.133	= -394.375
$G^0(\text{CH}_4)_{\text{gas}} = G(\text{CH}_4)_{\text{gas}} - (G(\text{C})_{\text{solid}} + 2*G(\text{H}_2))$	= -130.134 + 1.710 + 2*38.930	= -50.565
$G^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} = G(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} - (G(\text{H}_2) + 0.5*G(\text{O}_2))$	= -306.686 + 38.930 + 0.5*61.133	= -237.190
$G^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}} = G(\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}} - (G(\text{H}_2) + 0.5*G(\text{O}_2))$	= -298.101 + 38.930 + 0.5*61.133	= -228.605

JANFAのテーブルの△_fG⁰ 欄とほぼ同じ値を得る。 kJ/mol

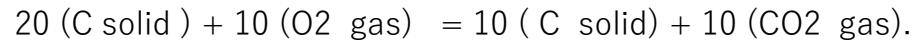
化学反応において、生成物が CO₂ と H₂O の 2 個の場合、

CO₂の方が標準生成ギブス自由エネルギーが「負に大きい」。 安定を意味する。 ただしこれは温度25°Cの条件下である。

温度25°Cにて平衡計算すると、



入力原料を、20モルの炭素 C (solid)と 10モルの酸素ガス O₂ とする。



温度25°Cにて平衡計算すると、計算結果（右辺）は、10モルの炭素 C (Solid) と 10モルの CO₂ ガスになる。

温度400°Cにて平衡計算すると、計算結果は、C solid = 9.95676 モル

Gas 相 = 10.04324 モル

構成比率 C1O1 : 0.0086

C1O2 : 0.9914

温度800°Cにて平衡計算すると、計算結果は、C solid = 2.01741 モル

Gas 相 = 17.98259 モル

構成比率 C1O1 : 0.8878

C1O2 : 0.1122

と一酸化炭素 C1O1 が主になる。

温度1200°Cにて平衡計算すると、計算結果は、C solid = 0.01711 モル

Gas 相 = 19.98289 モル

構成比率 C1O1 : 0.9991

C1O2 : 0.0009

温度変化により、生成物のガス相中の構成が大きく変わる。

表3 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
C	(solid)	25	-1.710	0	5.734	8.528
C	(gas)	25	+669.575	+716.68	157.9915	20.839
CO	(gas)	25	-169.435	-110.535	197.5504	29.141
CO ₂	(gas)	25	-457.218	-393.51	213.678	37.135
H	(gas)	25	+183.828	+217.999	114.608	20.786
H ₂	(gas)	25	-38.930	0	130.572	28.836
H ₂ O	(liq)	25	-306.686	-285.83	69.95	75.269
H ₂ O	(gas)	25	-298.101	-241.83	188.720	33.588
N ₂	(gas)	25	-57.096	0	191.5003	29.124
O	(gas)	25	+201.188	+249.175	160.951	21.911
O ₂	(gas)	25	-61.133	0	205.04	29.378
O ₃	(gas)	25	+70.572	+141.80	238.901	39.376
メタン	CH ₄	(gas)	-130.134	-74.6	186.2616	35.691
プロパン	C ₃ H ₈	(gas)	-185.242	-104.68	270.2054	73.589
メタノール	CH ₃ OH	(liq)	-276.856	-238.91	127.27	81.080
メタノール	CH ₃ OH	(gas)	-272.407	-200.94	239.7007	44.039

表2と一部重複

$$G = H - S*T$$