物性値の数値計算方法

杉山耕一朗 (北大理・地惑)
sugiyama@gfd-dennou.org

2004/06/03

目 次

第 1 章 化学ポテンシャル, エントロピーの計算方法 2

1.1 比熱を用いた標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーの計算 2

1.1.1 希ガス 3

1.1.2 スプライン補間 3

1.2 飽和蒸気圧を用いた標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーの計算 4

1.2.1 Antoine 式 4

1.2.2 AMP 式 5

1.3 化学反応の圧平衡定数を用いた標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーの計算 6

第 2 章 飽和蒸気圧の適用範囲 8

付 録 A AMP 式 9

第1章　化学ポテンシャル, エントロピーの計算方法

oboro モデルにおいて必要とされる物性値は化学ポテンシャル及びエントロピーである. 大気中の物質が全て理想気体/ 液体/ 固体/ 溶液であるとすると, 化学ポテンシャル $\mu_i^\phi(T,p,n_i^\phi)$ は,

$$\begin{aligned}\mu_i^\phi(T,p,n_i^\phi) &= \mu_i^{\circ\phi}(T) + RT\ln\left(\frac{m_i^\phi}{\sum_i m_i^\phi}\right) + \alpha RT\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \\ &= \mu_i^{\circ\phi}(T) + RT\ln\left(\frac{p_i^\phi}{p_0}\right) \qquad (1.1)\\ \mu_i^\circ(T) &= h_i^\phi(T_0) - Ts_i^\phi(T_0,p_0) + \int_{T_0}^{T} {c_p}_i^\phi dT - T\int_{T_0}^{T}\frac{{c_p}_i^\phi}{T}dT \qquad (1.2)\end{aligned}$$

と書け, モルエントロピー $s_i^\phi(T,p,n_i^\phi)$ は,

$$\begin{aligned}s_i^\phi(T,p,n_i^\phi) &= s_i^{\circ\phi}(T) - \frac{\partial}{\partial T}\left\{RT\ln\left(\frac{m_i^\phi}{\sum_i m_i^\phi}\right) + \alpha RT\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)\right\} \\ &= s_i^{\circ\phi}(T) - \frac{\partial}{\partial T}\left\{RT\ln\left(\frac{p_i^\phi}{p_0}\right)\right\} + R\ln(p_0) \qquad (1.3)\\ s_i^{\circ\phi}(T) &= s_i^\phi(T_0,p_0) + \int_{T_0}^{T}\frac{{c_p}_i^\phi}{T}dT \qquad (1.4)\end{aligned}$$

と書ける. 但し, $\mu_i^{\circ\phi}(T)$ は標準化学ポテンシャル, $s_i^{\circ\phi}(T)$ は標準モルエントロピー, ${c_p}_i^\phi$ は比熱, $T_0 = 298.15$ K は基準温度, $p_0 = 1.0\times10^5$ Pa は基準圧力, $p_i^\phi = \alpha * p * m_i^\phi/\sum_i m_i^\phi$ は分圧である. (1.1) — (1.4) 式より, 化学ポテンシャル及びエントロピーは温度, 圧力, 組成, 基準状態のエントロピーとエンタルピーに加え, 各化学種の飽和蒸気圧もしくは比熱から求まることがわかる.

エントロピーと化学ポテンシャルの関係式は $s = -\partial\mu/\partial T$ なので, 化学ポテンシャルを数値微分することでエントロピーを求めることもできる. しかし数値微分による数値誤差は大きいので, エントロピーも飽和蒸気圧もしくは比熱から求める方が無難である.

1.1　比熱を用いた標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーの計算

比熱は NIST Chemical Web Book, 化学工学便覧, 化学便覧より簡単に得られる. しかし温度に対して離散的にしか与えられていないので, まず比熱を温度に対する方程式として表現する必要があ

る. oboro モデルでは比熱を 3 次のスプライン補完している. 以下ではスプライン補間した場合の標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーの計算方法を述べる.

1.1.1　希ガス

理想気体を仮定した場合, 希ガスの比熱は $20.786\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ の一定値である. そのため簡単に計算することができる.

$$\mu_i^\circ(T) = h_i^\phi(T_0) - Ts_i^\phi(T_0, p_0) + 20.786\left\{(T-T_0) - T\ln\frac{T}{T_0}\right\} \tag{1.5}$$

$$s_i^{\circ\phi}(T) = s_i^\phi(T_0, p_0) + 20.786\ln\frac{T}{T_0} \tag{1.6}$$

1.1.2　スプライン補間

oboro では科学計算サブルーチン SSL II の INSPL ルーチンを用いて補間式を作る. INSPL ルーチンの補間係数 $C_j, D_j, E_j (1 \le j \le n)$ を用いることにより, 比熱 ${c_p}_j^\phi(T)$ は以下のように書ける.

$$\begin{aligned}
&{c_p}_j^\phi(T) = {c_p}_{i\ 1}^\phi + C_1(T-T_1) + D_1(T-T_1)^2 && T < T_1\\
&{c_p}_i^\phi(T) = {c_p}_{i\ j}^\phi + C_j(T-T_i) + D_j(T-T_i)^2 + E_j(T-T_i)^3 && T_j \le T \le T_{j+1}\ \ (1 \le j \le n-1)\\
&{c_p}_i^\phi(T) = {c_p}_{i\ n}^\phi + C_n(T-T_n) + D_n(T-T_n)^2 && T > T_n
\end{aligned}$$

但し ${c_p}_{i\ j}^\phi$ は物性表から得た温度 T_j での比熱とする.

$$\begin{aligned}
\int_{T_0}^{T} {c_p}_i^\phi dt &= \int_{T_0}^{T_j} {c_p}_i^\phi dT + \int_{T_j}^{T} {c_p}_i^\phi dT\\
&= \sum_{j=a}^{j-1} (c_p)_{\mathrm{int}}^j\\
&\quad + C_j\left\{\frac{1}{2}(T^2 - T_j^2) + T_j(T-T_j)\right\}\\
&\quad + D_j\left\{\frac{1}{3}(T^3 - T_j^3) - T_j(T^2 - T_j^2) + T_j^2(T-T_j)\right\}\\
&\quad + E_j\left\{\frac{1}{4}(T^4 - T_j^4) - T_j(T^3 - T_j^3) + \frac{3}{2}T_j^2(T^2 - T_j^2) - T_j^3(T-T_j)\right\}
\end{aligned} \tag{1.7}$$

$$\begin{aligned}
\int_{T_0}^{T} \frac{{c_p}_i^\phi}{T} dt &= \int_{T_0}^{T_j} \frac{{c_p}_i^\phi}{T} dT + \int_{T_j}^{T} \frac{{c_p}_i^\phi}{T} dT\\
&= \sum_{j=a}^{j-1} \left(\frac{c_p}{T}\right)_{\mathrm{int}}^j + {c_p}_i^\phi \ln(T/T_j)\\
&\quad + C_j\left\{(T-T_j) + T_j\ln(T/T_j)\right\}\\
&\quad + D_j\left\{\frac{1}{2}(T^2 - T_j^2) - 2T_j(T-T_j) + T_j^2\ln(T/T_j)\right\}
\end{aligned}$$

$$+E_j \left\{ \frac{1}{3}(T^3 - T_j^3) - \frac{3}{2}T_j(T^2 - T_j^2) + 3T_j^2(T - T_j) - T_j^3 \ln(T/T_j) \right\} \quad (1.8)$$

但し $T_j = T_0$ となる j を $a = j$ とした. $(c_p)_{\rm int}^{j}$, $(c_p/T)_{\rm int}{}^{j}$ はそれぞれ, $c_{p_i}^{\phi}$, $(c_{p_i}^{\phi}/T)$ を T_{j-1} から T_j まで積分した値である. 従って, (1.7), (1.8) 式を (1.2), (1.4) 式の比熱の積分項に以下の値を代入することで標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーが求まる.

1.2　飽和蒸気圧を用いた標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーの計算

凝縮相の場合, 比熱よりも飽和蒸気圧の方がデータとして入手しやすい. そこで飽和蒸気圧を用いた化学ポテンシャル, エントロピーの計算方法をまとめる. 相平衡が成立しているならば凝縮相と気相の化学ポテンシャルは等しいので,

$$\begin{aligned} \mu_i^{c\circ} + RT\ln x_i^c &= \mu_i^{g\circ} + RT\ln\{x_i^c p^*/p_0\} \\ \mu_i^{c\circ} &= \mu_i^{g\circ} + RT\ln\{p^*/p_0\} \end{aligned} \quad (1.9)$$

となる. ここで $\mu_i^{c\circ}$ は凝縮相の標準化学ポテンシャル, $\mu_i^{g\circ}$ は気相の標準化学ポテンシャル, x_i はモル比, p^* は飽和蒸気圧である. 以上から気相の化学ポテンシャルと飽和蒸気圧より, 凝縮相の化学ポテンシャルが計算できる.

NIST Chemical Web Book, 化学工学便覧, 化学便覧より, 飽和蒸気圧の式が得られる. 以下では代表的な 2 つの経験式を用いた場合での化学ポテンシャル, エントロピーの定式化を行う.

1.2.1　Antoine 式

飽和蒸気圧の式として有名なのは Antoine の式である. Antoine の式は,

$$\ln\{p^*(T)\} = A - \frac{B}{C+T} \quad (1.10)$$

の形式で与えられる. T は温度, A, B, C は定数であり, その値は表 1.1 に示されている. この式はクラウジウス–クラペイロンの式と同じ温度依存性を持つ.

標準化学ポテンシャルは (1.2) 式, (1.10) 式より,

$$\mu_i^{c\circ} = \mu_i^{g\circ}(T) + RT\left(A - \frac{B\ln(10)}{C + (T - 273.15)}\right) - RT\ln p_0 + RT\ln(133.322). \quad (1.11)$$

標準モルエントロピーは (1.4) 式, (1.10) 式より,

$$s_i^{c\circ} = s_i^{g\circ}(T) - R\left(A - \frac{B\ln(10)}{C+(T-273.15)}\right) - RT\left(\frac{B\ln(10)}{(C+(T-273.15))^2}\right) + R\ln p_0 \quad (1.12)$$

表 1.1 の単位系を SI に変換する必要があるために, (1.11), (1.12) 式に補正項を加えてある.

表 1.1: Antoine の式の定数 A, B, C の値 (化学工学便覧より). 但し T の単位は °C, p^* の単位は mmHg とする.

物質名	A	B	C
H_2O(l)	7.9186968	1636.909	224.92
H_2S(l)	6.99392	768.1302	247.093
H_2S(s)	7.61418	885.319	250.25
NH_3(l)	7.3605	926.132	240.17
NH_3(s)	9.96382	1617.907	272.55
CH_4(l)	6.61184	389.93	266.0
CH_4(s)	7.6954	532.2	275.0
CO_2(s)	9.81062	1347.79	272.99

1.2.2　AMP 式

飽和蒸気圧の式として AMP 式がある. この式は分子構造に基づいた蒸気圧の推算式 (グループ寄与法) である. 詳細はアペンデックス参照.

$$\ln p^*(T) = \frac{a_1}{T} + a_2 + a_3\ln T + a_4 T + a_5 T^2 \quad (1.13)$$

で与えられる. a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 は 定数であり, 代表的な定数は 表 1.2 に与えられる.

標準化学ポテンシャルは (1.2) 式, (1.10) 式より,

$$\mu_l(T, p^*(T)) = \mu_g^\circ(T) + RT\left(\frac{a_1}{T} + a_2 + a_3\ln T + a_4 T + a_5 T^2\right) - RT\ln p_0 + RT\ln(0.1) \quad (1.14)$$

但し, 表 1.2 の単位系は cgs なので, SI 単位系に変換するために係数をかけてある. 標準モルエントロピーは (1.4) 式, (1.10) 式より,

$$\begin{aligned} s_i^{c\circ} &= s_i^{g\circ}(T) - R\left(\frac{a_1}{T} + a_2 + a_3\ln T + a_4 T + a_5 T^2\right) \\ &\quad -RT\left(-\frac{a_1}{T^2} + \frac{a_3}{T} + a_4 + 2a_5 T\right) + R\ln p_0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

表 1.2: AMP 式の定数 a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 の値 (Table 4 of Briggs and Sacket, 1989, *ICARUS*, **80**, p98.). 但し単位系は cgs.

物質名	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
NH_3(s)	-4122	41.67871	-1.81630	0	0
NH_3(l)	-4409.3512	76.864252	-8.4598340	5.51029×10^{-3}	6.804632×10^{-6}
H_2O(s)	-5631.1206	-8.363602	8.2312	-3.861449×10^{-2}	2.77494×10^{-5}
H_2O(l)	-2313.0338	-164.03307	38.053682	$-1.3844344 \times 10^{-1}$	7.4465367×10^{-5}

1.3　化学反応の圧平衡定数を用いた標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーの計算

化学種の比熱, 飽和蒸気圧の知られていなくとも, 化学反応の圧平衡定数を用いて標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーを計算することができる. Lewis (1979) によって, 木星大気中に NH_4SH の雲が生じる可能性が示唆されている. この反応の圧平衡定数を用いて NH_4SH の標準化学ポテンシャル, 標準モルエントロピーを求める.

NH_4SH の生成反応は以下のように書ける.

$$NH_3 + H_2S \rightarrow NH_4SH \tag{1.16}$$

Briggs and Sackett (1989) によれば, (1.16) 式の圧平衡定数は以下のように書くことができる.

$$K_p = \ln\left(p_{\rm NH3} \cdot p_{\rm H_2S}\right) = 61.781 - \frac{10834}{T} \tag{1.17}$$

但し, $p_{\rm NH3}$, $p_{\rm H_2S}$ はそれぞれ, アンモニア気体の分圧, 硫化水素の分圧である. 単位系は cgs 単位系である (圧力の単位は $\rm dynes/cm^2$).

平衡条件より, NH_4SH の標準化学ポテンシャルは NH_3 及び H_2S の標準化学ポテンシャルを用いて以下のように書ける.

$$\begin{aligned}
\mu^s_{\rm NH_4SH} &= \mu^g_{\rm NH_3} + \mu^g_{\rm H_2S} \\
&= \left\{ {\mu^g_{\rm NH_3}}^\circ + RT \ln\left(\frac{p^g_{\rm NH3}}{p_0}\right) \right\} + \left\{ {\mu^g_{\rm H_2S}}^\circ + RT \ln\left(\frac{p^g_{\rm H_2S}}{p_0}\right) \right\} \\
&= {\mu^g_{\rm NH_3}}^\circ + {\mu^g_{\rm H_2S}}^\circ + RT \ln\left(\frac{p^g_{\rm NH3} \cdot p^g_{\rm H_2S}}{p_0^2}\right) \\
&= {\mu^g_{\rm NH_3}}^\circ + {\mu^g_{\rm H_2S}}^\circ + RT \ln\left(p_{\rm NH3} \cdot p_{\rm H_2S}\right) - RT \ln p_0^2 \\
&= {\mu^g_{\rm NH_3}}^\circ + {\mu^g_{\rm H_2S}}^\circ + RT \left(61.781 - \frac{10834}{T}\right)
\end{aligned}$$

$$-RT\ln\left(1.0\times10^{2}\right)-RT\ln p_0^2. \tag{1.18}$$

標準モルエントロピーは以下のようになる.

$$\begin{aligned} s^s_{\mathrm{NH_4SH}} &= -\frac{\partial\mu^s_{\mathrm{NH_4SH}}}{\partial T} \\ &= {s^g_{\mathrm{NH_3}}}^{\circ}+{s^g_{\mathrm{H_2S}}}^{\circ}-R\left(61.781-\frac{10834}{T}\right) \\ &\quad -RT\left(\frac{10834}{T^2}\right)+R\ln\left(1.0\times10^{2}\right)+R\ln p_0^2. \end{aligned} \tag{1.19}$$

但し, ${\mu^g_{\mathrm{NH_3}}}^{\circ}(T)$ はアンモニア気体の標準化学ポテンシャル, ${\mu^g_{\mathrm{H_2S}}}^{\circ}(T)$ は硫化水素気体の標準化学ポテンシャルである. また単位を SI 単位系にするために補正項が加えられている.

第2章　飽和蒸気圧の適用範囲

(1.12), (1.15) 式より, T が 0 に近付くとエントロイピーがマイナス無限大に発散することがわかる. エントロピーは 0 K でその値が 0 と定義される状態量なので, (1.12), (1.15) 式をそのまま使うのは物理的に誤りである. そこで我々は, 飽和蒸気圧がある閾値よりも小さく/大きくなった際には (1.12), (1.15) 式を利用するのを止めることとする. 低温側では 0 K で値が 0 をとるような温度に関する 1 次関数, 高温側では温度に関する 2 次関数で近似することとした.

付 録 A　AMP 式

分子構造に基づいた蒸気圧の推算式として AMP 式がある (化学工学便覧改訂 6 版).

$$\ln p^* = A + \frac{B}{T} + C\ln T + DT + ET^2 \tag{A.1}$$

但し p^* は飽和蒸気圧, T は温度, A–E までの定数は以下で与えられる.

$$A = \ln\frac{R}{V_w} + \left(s - \frac{1}{2}\right)\ln\frac{E_0}{R} - \ln\{(s-1)!\} + \ln\alpha. \tag{A.2}$$

$$B = -\frac{E_0}{R} \tag{A.3}$$

$$C = \frac{3}{2} - s \tag{A.4}$$

$$D = \frac{s-1}{(E_0/R)} \tag{A.5}$$

$$E = \frac{(s-3)(s-1)}{2(E_0/R)} \tag{A.6}$$

但し,

$$\alpha = 0.0966 \tag{A.7}$$

$$(s-1)! = \exp[-s]s^{s-1/2}(2\pi)^{1/2}\left(1 + \frac{1}{12s} + \frac{1}{288s^2} - \frac{139}{51480s^3} - \frac{571}{2488320s^4}\right). \tag{A.8}$$

$$s = \sum_i \nu_i s_i. \tag{A.9}$$

$$E_0/R = \sum_i \nu_i \varepsilon_{0i}. \tag{A.10}$$

$$V_w = \sum_i \nu_i V_{wi}. \tag{A.11}$$

である. ここで ν_i はグループ i の数, 例えば aliphatic–CH_3 鎖の数である. 代表的なグループパラメタを表 A.1 に示す.

表 A.1: AMP 式のグループパラメタ (化学工学便覧より)

グループ名	s_i [-]	ε_{0i} [K]	V_{wi} [$\mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$]
aliphatic–CH3	2.359	1162.7	13.67
aromatic AR=C(Ar)H	1.175	939.5	8.06
aromatic AR=C(Ar)R	-0.520	583.0	5.54
condensed aromatic AR=C(Ar)cond	-0.774	432.5	4.74
condensed aromatic AR=C(cond)cond	0.321	623.5	4.74
naphthenic CH_2 5–member ring	1.335	985.4	9.30
heterocycloaromatic NH	4.847	4253	8.08
heterocycloaromatic N 6–member ring	2.201	2184	5.2