

No. 1

化学工学物性定数 補助資料
基本物性

(担当 三島健司)

学籍番号 _____

氏名 _____

目次

1. 化学工学物性定数の履修説明	4
1.1 化学工学物性定数の講義の進め方	4
1.2 注意点	5
2. 化学工学と物性定数	6
2.1 化学プラント・装置の設計・操作と物性値	6
2.2 インターネットによる情報収集	6
2.3 インターネットによるオンライン計算	10
2.3.1 標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算	12
2.3.2 気体の定圧モル熱容量のオンライン計算	15
2.3.3 蒸気圧 (Riedel 式) のオンライン計算(1)	16
2.3.4 蒸気圧のオンライン計算 (2)	18
2.3.5 臨界定数のオンライン計算	19
2.3.6 標準沸点のオンライン計算	20
2.3.7 液体の密度のオンライン計算	21
2.3.8 蒸発潜熱のオンライン計算	22
2.3.9 粘度のオンライン計算	23
2.3.10 熱伝達率のオンライン計算	24
3. 製造装置の設計・操作での物性値	25
3.1 メタン改質プラントと供給する天然ガス	25
3.2 天然ガスの貯蔵・運搬技術	26
3.3 天然ガスの貯槽・運搬と蒸気圧	30
4. 熱物性	33
4.1 比熱・熱容量	33
4.1.1 比熱・熱容量を用いた基礎計算	38
4.1.2 熱容量の推算	40
4.1.3 データのない物質に対する熱容量の推算	40
4.1.4 化学プロセスでの熱容量	43
4.2 蒸気圧・蒸発潜熱	45
4.2.1 蒸気圧・蒸発潜熱を用いた基礎計算	45
4.2.2 データのない物質に対する蒸気圧の推算	50
5. 輸送物性	51
5.1 粘度	51
5.1.1 気体の粘度	51

5.1.2	液体の粘度	53
5.2	拡散係数	55
5.2.1	気体の拡散係数	55
5.2.2	液体の拡散係数	57
6.	臨界定数	58
7.	対応状態原理	69
8.	組成計算	87
8.1	溶液モデルと物性	
8.2	状態方程式と物性	
9.	物性計算を支援するコンピュータ技術	



2.3 インターネットによるオンライン計算

インターネットを用いると、オンラインで計算を行うサイトも利用できる。単位換算などの簡単な計算を行うサイトは数多くある。「単位換算」などのキーワードで検索してみるとよい。それらに使用されているプログラムについては、2年次の「化学工学プログラミング」の講義資料の「単位換算」の中で既に解説しているので、参照されたい。「Calculator」などのキーワードで調べてみるとよい。

化学工学関連のサイトを丹念に集めた次の[Martindale's Calculators On-Line Center](http://www.martindalecenter.com/Calculators.html) –オンライン計算のサイトも参考にされたい。このサイトは、当学科の諸岡教授よりご紹介いただいたものです。ご協力に謝意を表します。

<http://www.martindalecenter.com/Calculators.html> このサイトがたちあがったら、画面右横のスクロールバーをドラッグして下げて、次のことばの書かれた枠の中から、「ENGINEERING:A-Z」のことばを探し、クリックします。

[MATHEMATICS](#) ~ [STATISTICS](#) SCIENCE: A-Z [CHEMISTRY](#)
[ENGINEERING: A-Z](#) (工学の意味です)

「ENGINEERING:A-Z」のページには、多くの工学のページがありますので、その中から、CHEMICAL ENGINEERINGをクリックする。http://www.martindalecenter.com/Calculators4_5_Che.html ここをクリックしても同じです。興味あるものを選択して、オンライン計算も体験して下さい。

<http://www.pirika.com/chem/index.html> Virtual Material and Process Simulation Center

物性のデータやそのデータを用いた物性計算に関して、そのデータの価値から、無料で公開されているサイトは多くない。有料のサイトもあるが、簡単なものは無料のサイトなどもある。次に示す

「[Virtual Material and Process Simulation Center](#)」のサイト ([Martindale's Calculators On-Line Center](#) –オンライン計算) にも掲載されています。) は、化学装置の設計・操作に必要な物性値を推算するためのサイトです。計算技術のレベルも高く、使いやすいサイトですので、ここでは使い方を中心に説明します。物性値に関しては次章以降に説明します。まず、次のサイトをクリックしてみましょう。

<http://www.pirika.com/chem/index.html> 「Virtual Material and Process Simulation Center」

(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより引用)

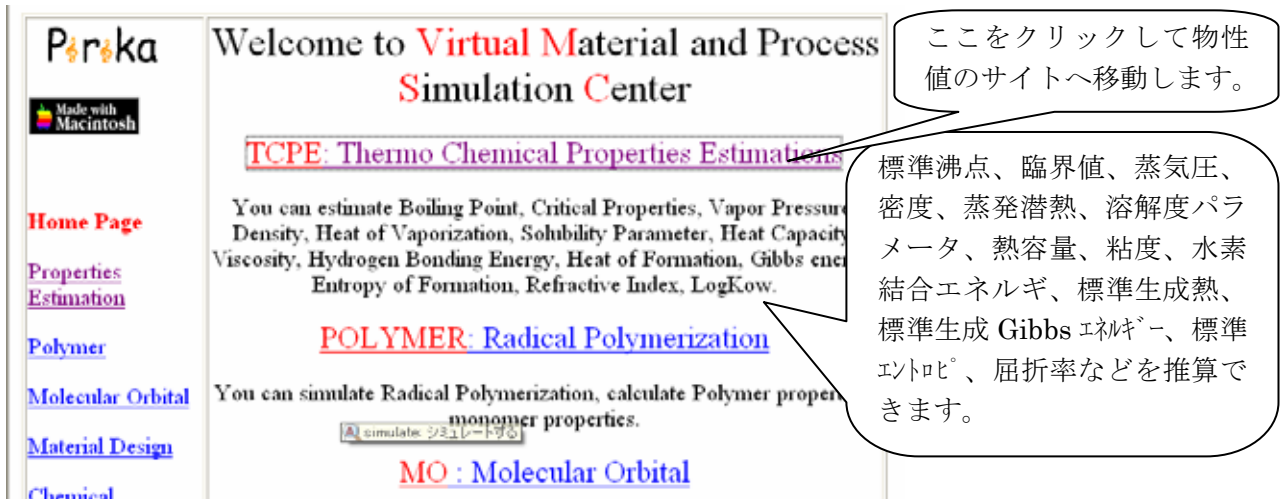


図 2-3 Virtual Material and Process Simulation Center のホームページ

: : : * * * * * : : :

物性推算のサイトへ行くように「Thermo Chemical Properties Estimations」をクリックしましょう。なお、このサイトで用いられている単語は、物性値の基本的な単語が多いので、下記の表にまとめて示す。大学院入試や入社試験の純勉強にも活用して下さい。

表 物性の英単語

Chemical	化学の	Property	物性、性質	Estimation	推算
Boiling Point	標準沸点	Critical Properties	臨界値	Vapor Pressure	蒸気圧
Density	密度	Heat of Vaporization	蒸発潜熱	Solubility Parameter	溶解度パラメータ
Heat Capacity	熱容量	Viscosity	粘度	Hydrogen Bonding Energy	水素結合エネルギー
Heat of Formation	標準生成熱	Gibbs energy	標準生成	Entropy of Formation	標準エントピー
Refractive Index	屈折率		Gibbs エネルギー		

ホームページ画面の作動不良への対応 インターネット関連で調査した場合、画像で3次元表示がうまく作動しない場合があります。目的のホームページにせっかく到達しても、その画像が表示されず何も出来なかった経験をされた方もあると思います。ホームページの中に「JAVAアプレット（計算をしたり画像を動かしたりなどできます。）」を置いて、Internet Explorer や Netscape などのWWWブラウザの中で動作させることが出来ます。「JAVAアプレット」と言うのは Internet Explorer や Netscape などのWWWブラウザ上で動くプログラムです。これが動作しないということは、

- (1) WWWブラウザの設定で、JAVAアプレットが動かないようになっている
- (2) WWWブラウザに JavaVMが入っていない

Internet Explorer の場合、(1)であれば、メニューバーから[表示(V)]→[インターネットオプション(O)] [セキュリティ]を「中(安全)」に設定してください。または、メニューバーから[ツール(T)]→[インターネットオプション(O)]→[セキュリティ]、「スクリプトの"JAVAアプレット"を有効」「Microsoft VMの"Javaの許可"」に設定してください。

また、[ツール(T)]→[インターネットオプション(O)]の「詳細」に「Microsoft VM」や「Java」そのものがみあたらない場合、「JavaVM」や「Microsoft VM」をそのコンピュータにインストールする必要があります。これらについては、<http://www.microsoft.com/japan/java/xp.asp>やマイクロソフト Windows Update <http://windowsupdate.microsoft.com/> を参照し、XP用の Microsoft VM をインストールしてください。サンマイクロシステムズ JavaVM ダウンロードページ (英語)

<http://java.sun.com/getjava/download.html>サンマイクロシステムズの「JavaVM」をインストールする場

合は、上のページに行き  をクリックしてください。しばらくすると、JavaVM のダウンロードが開始されます。 http://hp.vector.co.jp/authors/VA006860/howto_java.html より引用

: : : *****

[TCPE: Thermo Chemical Properties Estimations](#) Chemical Properties Estimations

Thermo Chemical Properties Estimations
 Web version can not calculate **Aromatic** and **Halogen** compounds.
 Our estimation schemes are for carbon number 2-12
 (prefer for Gas & Liquid, not solid)

SOUP Group contribution method for properties estimation.

- 1. Vapor Pressure** calculate Vapor Pressure by using Reidel equation.
- 2. Vapor Pressure** calculate Vapor Pressure
- 3. Critical Properties** calculate Critical Temperature, Critical Pressure, Critical Volume.
- 4. Critical Properties** calculate Critical properties by JOBACK method
- 5. BP** calculate Boiling Point
- 6. BP** calculate Boiling Point by JOBACK method
- 7. Density** calculate liquid density.
- 8. Density** calculate liquid density by Yen-Woods.

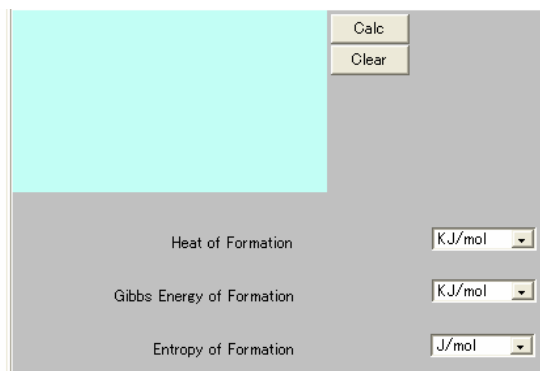
図 2-4 Thermo Chemical Properties Estimationsn のサイト
熱化学物性の推算のサイト

2.3.1 標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算

標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーに関しては、既に基礎物理化学 A,B、工業物理化学 I,II で学習しているので、ここでは、プロパンを例にその求め方を示します。

図 2-4 の中から、標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピを計算するためのサイトへ行くために、9 の **HF,G,S** calculate Heat of Formation, Gibbs energy of Formation, and Entropy of Formation を選択します。ここで、HF、G、S はそれぞれ Heat of Formation (標準生成熱), Gibbs Energy (標準生成 Gibbs エネルギー), Entropy (標準エントロピー) です。

Heat of Formation, Gibbs Energy, Entropy of Formation by JAVA applet
 Draw molecule at cyan panel. How to use [animation1](#), [animation2](#)
 Change atom type or delete atom, mouse down and up at the same atom.



Cis-, Trans- compounds return average of both.
Hydrogen will be added automatically by program.

図 2-5 標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算画面

標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算画面が現れたら、水色で表示された画面左上のパレットに今回物性値を求めるプロパンの構想式 (C-C-C) をマウスで描きます。描き方が分からない場合は、画面右上の[animation1](#),か [animation2](#)をクリックしてデモのムービーを見るとよいでしょう。実際には、簡単で、まず、水色で表示された画面左上のパレットの適当な部分にマウスでクリックすることで、最初の炭素の位置を決め、クリックしたままドラッグして2個目の炭素位置 (適当な位置) でクリックをはずします。その位置で再度クリックしてドラッグして3個目の炭素の位置 (適当な位置) でクリックをはずして、プロパンがパレット上に描けます。水素は自動的に付加される。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

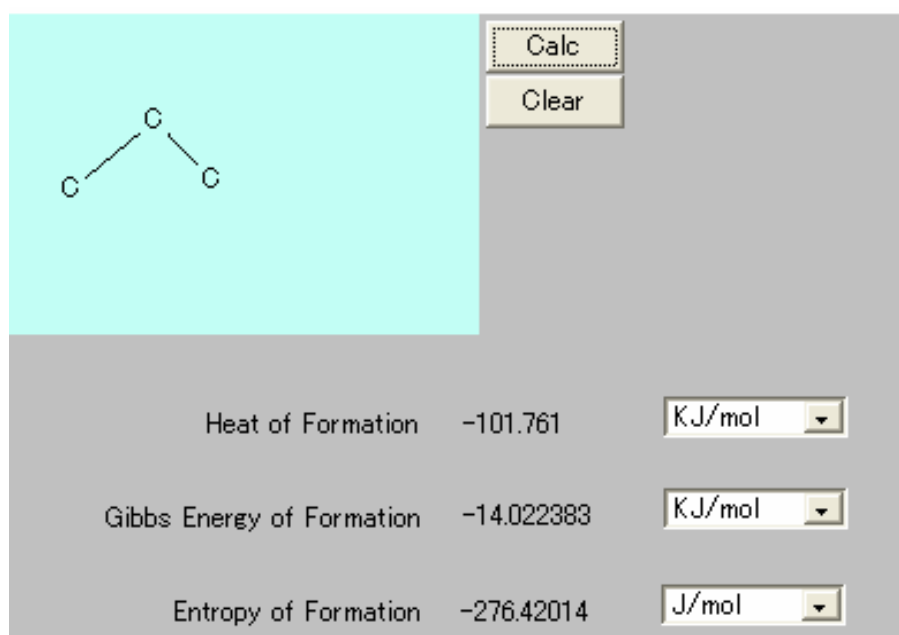


図 2-6 プロパンの標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピー計算

プロパンがパレット上に描けたら、パレットの右横の「Calc」ボタンをクリックすると、標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算がなされ、図 2-6 のように結果が表示されます。今回の場合、標準生成熱が-101.761 kJ/mol、標準生成 Gibbs エネルギー-14.022383 kJ/mol、標準エントロピー-276.42014 J/mol であるという推算結果が表示される。文献の実測データと比較してみるとデータでは、標準生成熱が-103.85 kJ/mol、標準生成 Gibbs エネルギー-23.47 kJ/mol、標準エントロピー269.91 J/mol であるから、誤差が少ないことがわかる。また、煩雑なデータの調査・測定を行わずに、分子の絵を描くだけで標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのおよその値がもとめられるこの方法が、化学関連の装置の設計や操作に有用であることがわかる。

プロパンのような飽和炭化水素以外でも計算できる。極性物質の一例として次に、エタノールについての計算例を示します。パレット上で分子を描く方法はプロパンを描いた方法と同様ですが、末端を炭素の一つを酸素に置き換える必要があります。

プロパンの計算が終わったら、数値を記録した後、図 2-6 の「Calc」ボタンの下にある「Clear」ボタンをクリックして、エタノールの計算に移ります。プログラムを終了する時は、「戻る」ボタンでもどれます。

エタノールをパレットに描くには、まず、先ほどと同様に図 2-7 に示すようにプロパンを描きます。さらに、末端の炭素を再度クリックすると、図 2-7 に示すように、パレットの左下に CNOS と表示さ

れます。ここで、C；炭素、N；窒素、O；酸素、S；硫黄を表します。エタノールを作るので、Oをクリックします。羽 2-8 に示すようにプロパンの末端の炭素の一つが酸素に置き換わり、エタノール分子がパレット上に表現されます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

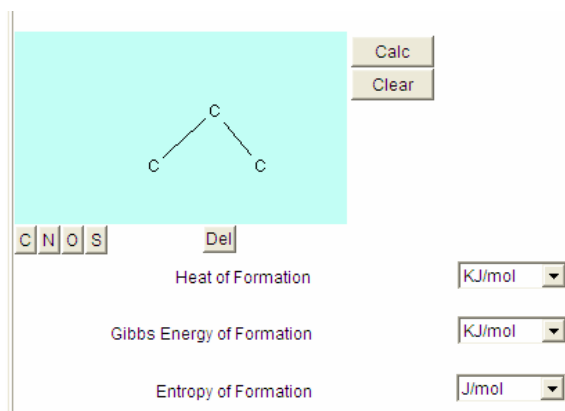


図 2-7 エタノールを描く場合 (1)

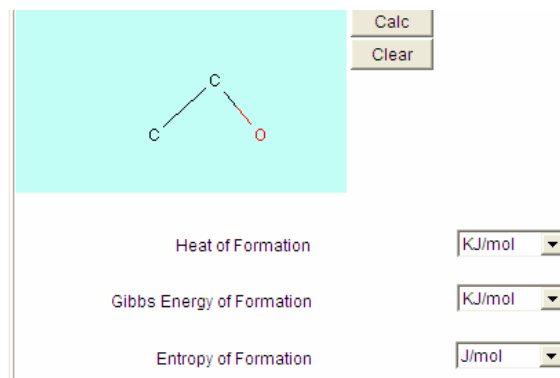


図 2-8 エタノールを描く場合 (2)

エタノールがパレット上に描けたら、パレットの右横の「Calc」ボタンをクリックすると、標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算がなされ、図 2-6 のように結果が表示されます。今回の場合、標準生成熱が-228.99548 kJ/mol、標準生成 Gibbs エネルギー-152.25597 kJ/mol、標準エントロピー-241.16019 J/mol であるという推算結果が表示される。文献の実測データと比較してみるとデータでは、標準生成熱が-276.98 kJ/mol、標準生成 Gibbs エネルギー-174.14 kJ/mol、標準エントロピー-160.67 J/mol であるから、誤差が少ないことがわかる。

プロパン、エタノールのような分子以外でも計算できる。一例として次に、アセトンについての計算例を示します。パレット上で分子を描く方法はプロパンを描いた方法と同様ですが、中央の炭素にもう一つ炭素原子を付加し、それを酸素に置き換えた後、炭素と酸素の結合を二重線に代える必要があります。

エタノールの計算が終わったら、数値を記録した後、図 2-8 の「Calc」ボタンの下にある「Clear」ボタンをクリックして、アセトンの計算に移ります。

アセトンをパレットに描くには、まず、先ほどと同様に図 2-9 に示すようにプロパンを描きます。さらに、中央の炭素をクリックし、図 2-10 に示すように適当な位置までドラッグしはなすと、もう一つ炭素原子が中央の炭素に付加されます。新たに付加した炭素を再度クリックすると、図 2-11 に示すように、パレットの左下に CNOS と表示されます。ここで、C；炭素、N；窒素、O；酸素、S；硫黄を表します。アセトンを作るので、Oをクリックすると、図 2-12 に示すような分子が描かれます。次に、この炭素を酸素の間の結合を図 2-13 のように二重にしてアセトンにします。

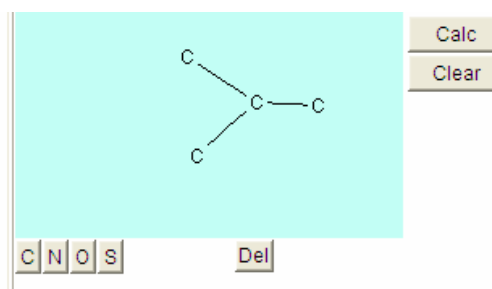
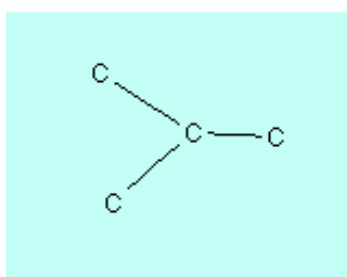
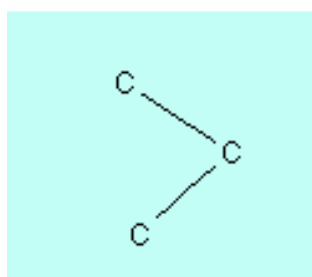


図 2-9 アセトンを描く場合 (1) 図 2-10 アセトンを描く場合 (2) 図 2-11 アセトンを描く場合 (3)

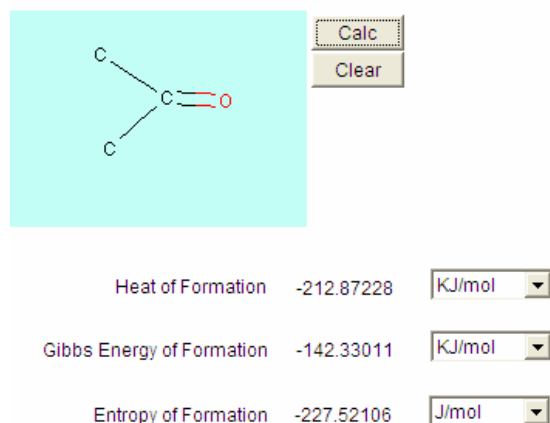
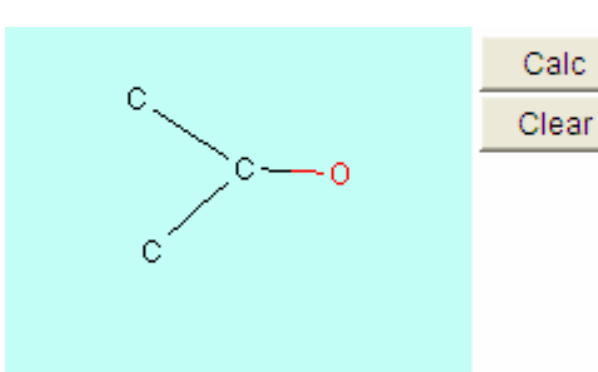


図 2-12 アセトンを描く場合 (3)

図 2-13 アセトンを描く場合 (3)

この炭素と酸素の間の結合を二重にするには、図 2-12 で、再びこの炭素と酸素の間をクリック&ドラッグすると、図 2-13 のように結合が二重になります。これで、アセトンになります。

アセトンがパレット上に描けたら、パレットの右横の「Calc」ボタンをクリックすると、標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算がなされ、図 2-6 のように結果が表示されます。今回の場合、標準生成熱が-212.87228 kJ/mol、標準生成 Gibbs エネルギー-142.33011 kJ/mol、標準エントロピー-227.52106 J/mol であるという推算結果が表示される。文献の実測データと比較してみるとデータでは、標準生成熱が-248.1 kJ/mol、標準生成 Gibbs エネルギー-155.39 kJ/mol、標準エントロピー200.4 J/mol であるから、誤差が少ないことがわかる。

2.3.2 気体の定圧モル熱容量のオンライン計算

気体の定圧モル熱容量 C_p に関しては、既に基礎物理化学A,B、工業物理化学I,IIで学習している。4章の 4.1.2 で計算の詳細について説明するが、ここでは、エタノールを例にその求め方を示す。

図 2-4 の中から、気体の定圧モル熱容量を計算するためのサイトへ行くために、10. [CP calculate Heat Capacity of gas](#) を選択しクリックします。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/CP/ourCP.htm> をクリックしても同じサイトへ行きます。

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質の構造を描きます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

Heat Capacity of GAS Estimation by JAVA applet

Draw molecule at cyan panel. How to use [animation1](#), [animation2](#)

Change atom type or delete atom, mouse down and up at the same atom.

図 2-14 プロパンの気体の定圧モル熱容量 C_p のオンライン計算例

図 2-15 プロパンの気体の定圧モル熱容量 C_p のオンライン計算例

気体の定圧モル熱容量 C_p に関しては、相関関数とデータが多くの物質について化学便覧、物性推算ハンドブックなどに掲載されており、このオンライン計算よりも精度が高いのでそちらを利用することを推奨します。プロパンの場合、 100°C で 89.3 J/molK 程度です。

2.3.3 蒸気圧 (Riedel 式) のオンライン計算(1)

蒸気圧は物質特有の値で温度のみによって決定される重要な物性値です。理論や詳細については、4.2で詳細に説明する。ここでは、オンライン計算の方法について説明する。

どの物性値のオンライン計算でも注意しなければならない点は、その適用範囲です。蒸気圧は、なくなる温度範囲があります。このことも6章で詳しく説明しますが、物質には臨界温度があります。この臨界温度を超えるといくら圧力をかけても、液化することができなくなります。つまり、臨界温度を超えた温度では、液相がなく、液が蒸気になる蒸気圧も存在しません。

蒸気圧をオンライン計算する前に、その物質の臨界点を超えた温度域でないか確認して下さい。臨界点 (臨界温度) が分からない場合は、この後の臨界点のオンライン計算を参照して下さい。

図 2-4 の中から、蒸気圧を計算するためのサイトへ行くために、1. [Vapor Pressure calculate Vapor Pressure by using Reidel equation](#)を選択します。ここでは、7章で説明する対応状態原理を利用した Reidel equation 式を利用した蒸気圧の計算方法の利用方法について説明します。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/VP/Riedelcalc.htm> 蒸気圧のオンライン計算サイト

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質の構造を描きます。

(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

Riedel equation calculate vapor pressure as follow,

$$\ln P_{vp} = A - B / T_r + C \ln T_r + D T_r^6$$

$$A = -35Q \quad B = -36Q \quad C = 42Q + \alpha c$$

$$D = -Q \quad Q = 0.0838 (3758 - \alpha c)$$

$$\alpha c = \frac{0.315 \psi_b + \ln P_c}{0.0838 \psi_b - \ln T_{br}}$$

$$\psi_b = -35 + 36 / T_{br} + 42 \ln T_{br} - T_{br}^6$$

図 2-16 プロパンの蒸気圧のオンライン計算例

プロパンの臨界点は 370K なので、

図 2-17 プロパンの蒸気圧のオンライン計算結果

2.3.4 蒸気圧のオンライン計算 (2)

図 2-4 の中から、蒸気圧を計算するためのサイトへ行くために、2. [Vapor Pressure calculate Vapor Pressure](#) を選択します。ここでは、エタノールを例に蒸気圧の計算方法の利用方法について説明します。
<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/VP/ourVP.htm> 蒸気圧のオンライン計算サイト

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質

の構造を描きます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

Vapor Pressure estimation by JAVA Applet

Draw molecule at cyan panel. How to use [animation1](#), [animation2](#)
Change atom type or delete atom, mouse down and up at the same atom.

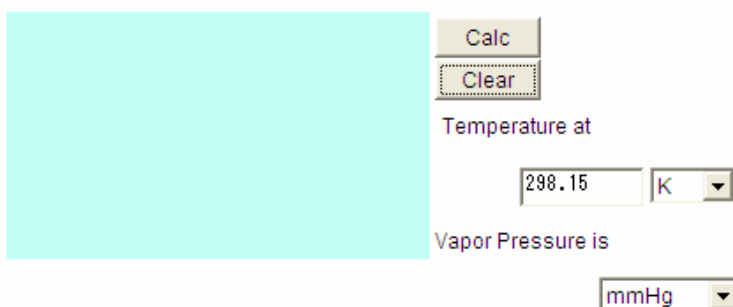


図 2-18 エタノールの蒸気圧のオンライン計算例

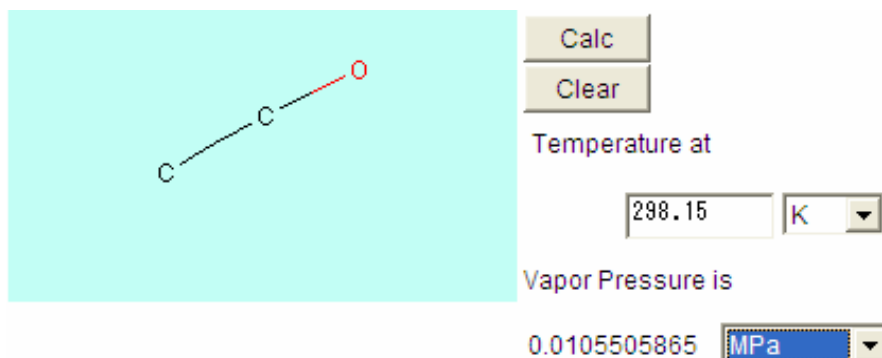


図 2-19 エタノールの蒸気圧のオンライン計算結果

2.3.5 臨界定数のオンライン計算

インターネットによるオンライン計算を利用した臨界定数の推算方法として Joback のグループ寄与方法を利用したサイトの使用方法について説明します。

例題として、1-ヘプタノールの臨界圧力 P_c 、臨界温度 T_c 、臨界体積 V_c を求める方法を示します。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/CriP/jobackCP.htm> 臨界定数の計算サイト

「Critical Properties Estimation」は、臨界定数の推算の意味です。使用例を次に示します。

次のような画面が表示されます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

Poraka
 Made with Macintosh
[Home Page](#)
[Properties Estimation](#)
[Polymer](#)
[Molecular Orbital](#)
[Material Design](#)

Critical Properties Estimation by JOBACK by JAVA applet

CH3	<input type="text" value="0"/>	OH	<input type="text" value="0"/>
CH2	<input type="text" value="0"/>	CH2(R)	<input type="text" value="0"/>
CH	<input type="text" value="0"/>	CH(R)	<input type="text" value="0"/>
C	<input type="text" value="0"/>	C(R)	<input type="text" value="0"/>
=CH2	<input type="text" value="0"/>	NH2	<input type="text" value="0"/>
=CH	<input type="text" value="0"/>	NH	<input type="text" value="0"/>
=C	<input type="text" value="0"/>	N	<input type="text" value="0"/>
=C=	<input type="text" value="0"/>	-N=	<input type="text" value="0"/>
		-S-	<input type="text" value="0"/>
		-O-	<input type="text" value="0"/>
		O=C	<input type="text" value="0"/>
		O=C(R)	<input type="text" value="0"/>
		NH(R)	<input type="text" value="0"/>
		-N=(R)	<input type="text" value="0"/>
		-S=(R)	<input type="text" value="0"/>

Please input functional group number and push calc button.

If molecule contains ring, please select (R) fragment.

図 2-20 臨界値のオンライン計算例

例題 3.3 に示す 1-ヘプタノールの臨界圧力 P_c 、臨界温度 T_c 、臨界体積 V_c をこのオンライン計算で求めてみましょう。

[解] 1-ヘプタノールの分子式，分子量および標準沸点は下記に示す。

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ （分子量 $M = 116.20$ ，標準沸点 $T_B = 176.81^\circ\text{C}$ ）

1-ヘプタノールの分子式から、官能基のグループ数は、 $-\text{CH}_3 = 1$ 、 $-\text{CH}_2 = 6$ 、 $-\text{OH} = 1$ であるので、官能基のグループ数 1,6,1 と沸点 $T_b = 449.96\text{K}$ （画面ではBP）を入力画面に入力して、下の計算ボタン「Calc.」をクリックすると計算結果として、 T_c, P_c, V_c の値が画面に表示されます。

[Properties Estimation](#)
[Polymer](#)
[Molecular Orbital](#)
[Material Design](#)
[Chemical Engineering](#)
[Trouble](#)

CH3	<input type="text" value="1"/>	OH	<input type="text" value="1"/>
CH2	<input type="text" value="6"/>	CH2(R)	<input type="text" value="0"/>
CH	<input type="text" value="0"/>	CH(R)	<input type="text" value="0"/>
C	<input type="text" value="0"/>	C(R)	<input type="text" value="0"/>
=CH2	<input type="text" value="0"/>	NH2	<input type="text" value="0"/>
=CH	<input type="text" value="0"/>	NH	<input type="text" value="0"/>
=C	<input type="text" value="0"/>	N	<input type="text" value="0"/>
=C=	<input type="text" value="0"/>	-N=	<input type="text" value="0"/>
		-S-	<input type="text" value="0"/>
		-O-	<input type="text" value="0"/>
		O=C	<input type="text" value="0"/>
		O=C(R)	<input type="text" value="0"/>
		NH(R)	<input type="text" value="0"/>
		-N=(R)	<input type="text" value="0"/>
		-S=(R)	<input type="text" value="0"/>
#CH	<input type="text" value="0"/>	F	<input type="text" value="0"/>
#C	<input type="text" value="0"/>	Cl	<input type="text" value="0"/>
		Br	<input type="text" value="0"/>
		I	<input type="text" value="0"/>
		C#C	<input type="text" value="0"/>
		COOH	<input type="text" value="0"/>
		COO	<input type="text" value="0"/>
		=O	<input type="text" value="0"/>
		C#N	<input type="text" value="0"/>
		NO2	<input type="text" value="0"/>
		SH	<input type="text" value="0"/>
		OH(phenol)	<input type="text" value="0"/>

BP K

Clear Calc.

Joback T_c Estimation K

P_c Estimation bars

means Triple bond
(R) Ring Fragment

図 2-21 1-ヘプタノールの臨界値のオンライン計算結果

この場合、 $T_c = 609.78333366\text{K}$ 、 $P_c = 30.932899117\text{bars}$ 、 $V_c = 446.6\text{cm}^3/\text{mol}$ となり、後に述べる 6 章の臨界定数の例題 3.3 とほぼ一致していることがわかる。

2.3.6 標準沸点のオンライン計算

図 2-4 の中から、標準沸点を計算するためのサイトへ行くために、5. [BP calculate Boiling Point](#)を選択します。ここでは、エタノールを例に、標準沸点のオンライン計算の利用方法について説明します。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/BP/ourBP.htm> 標準沸点のオンライン計算サイト

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質の構造を描きます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

Boiling Point Estimation by JAVA applet

Draw molecule at cyan panel. How to use [animation1](#), [animation2](#)
Change atom type or delete atom, mouse down and up at the same atom.

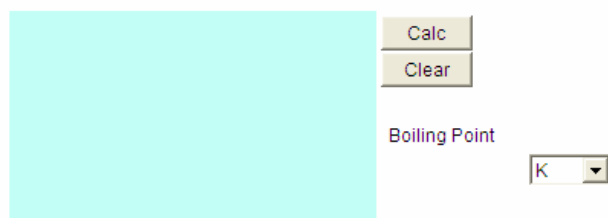


図 2-22 標準沸点のオンライン計算例

下記のような基本的な説明もホームページ上にあります。

The boiling point is defined as the temperature at which the [vapor pressure](#) of a liquid is equal to the pressure of the atmosphere on the liquid. For pure compounds, the normal boiling point is defined as the boiling point at one standard atmosphere of pressure on the liquid. If the pressure on the liquid [differs from one atmosphere](#), the boiling point observed for the compound differs from that estimated for the pure compound. It can be said molecular size become larger, boiling point become larger, compare with spherical structure and stick type structure, spherical structure become lower boiling point. (because of accessible [surface area](#)?) [hydrogen bond](#) make boiling point raise dramatically [Dipole moment\(refer to CNDO or QEQ\)](#) make boiling point (maybe) raise Halogen atom make boiling point bring down

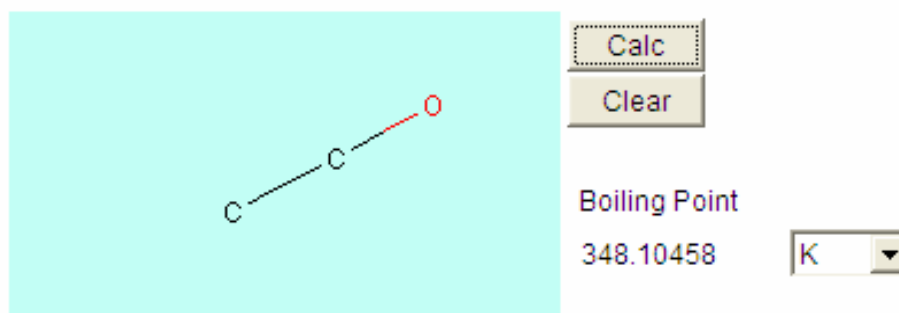


図 2-23 エタノールの標準沸点のオンライン計算結果

エタノールの標準沸点のオンライン計算結果は、348.10 Kとなったが、測定データでは、351.6 K (78.5°C) である。この値の精度が十分であるか否かは、それをを用いる場合による。例えば、蒸気圧から圧力を算出するような場合であれば十分な精度と考えられる。逆に、化学反応に最も大きい影響を与える組成を決定する平衡組成の計算にこの蒸気圧を用いる場合であれば、十分な精度とはいえない。しかし、測定値が容易に入手できないような物質であればこの値でも価値がある。

2.3.7 液体の密度のオンライン計算

図 2-4 の中から、液体の密度を計算するためのサイトへ行くために、7. [Density calculate liquid density](#) を選択します。ここでは、エタノールを例に液体の密度のオンライン計算の利用方法について説明します。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/Den/ourDen.htm> 液体の密度のオンライン計算サイト

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質の構造を描きます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

Density Estimation by JAVA applet

Draw molecule at cyan panel. How to use [animation1](#), [animation2](#)
Change atom type or delete atom, mouse down and up at the same atom.

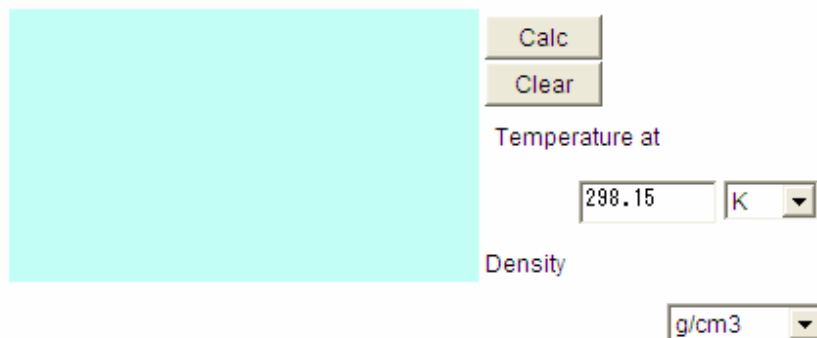


図 2-24 液体の密度のオンライン計算例

下記のような基本的な説明もホームページ上にあります。

Density, ratio of the mass of a substance to its volume, expressed, for example, in units of grams per cubic centimeter or pounds per cubic foot. The density of a pure substance varies little from sample to sample and is often considered a characteristic property of the substance. Most substances undergo expansion when heated and therefore have lower densities at higher temperatures. Many substances, especially gases, can be compressed into a smaller volume by increasing the pressure acting on them. For these reasons, the temperature and pressure at which the density of a substance is measured are usually specified. The density of a gas is often converted mathematically to what it would be at a standard temperature and pressure (STP). Water is unusual in that it expands, and thus decreases in density, as it is cooled below 3.98°C (its temperature of maximum density).

(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

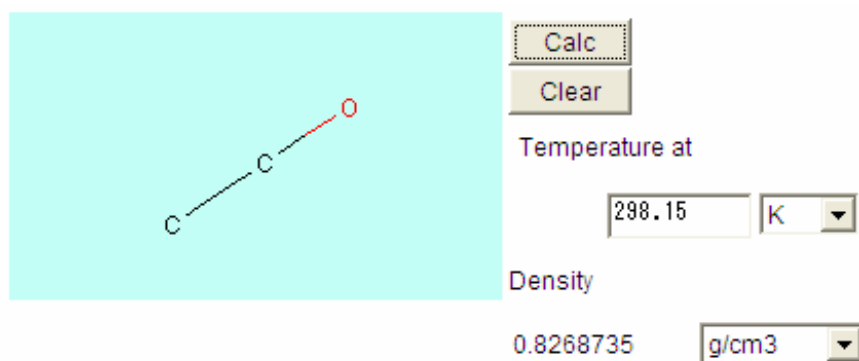


図 2-25 エタノールの液体の密度のオンライン計算結果
 エタノールの液体密度のオンライン計算結果は、298.15Kで 0.8268735 となった。

2.3.8 蒸発潜熱のオンライン計算

図 2-4 の中から、蒸発潜熱を計算するためのサイトへ行くために、7. [Density calculate liquid density.](#) を選択します。ここでは、エタノールを例に蒸発潜熱のオンライン計算の利用方法について説明します。
<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/Hv/ourHv.htm> 蒸発潜熱のオンライン計算サイト

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質の構造を描きます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

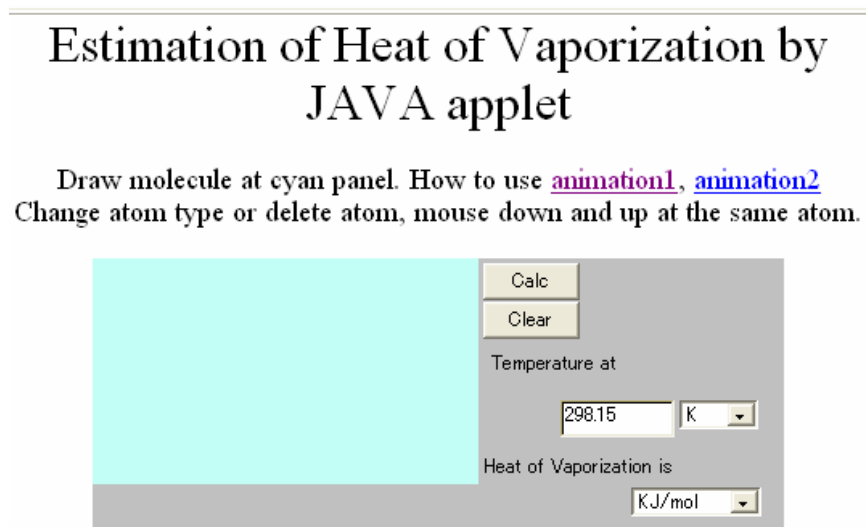


図 2-26 蒸発潜熱のオンライン計算例

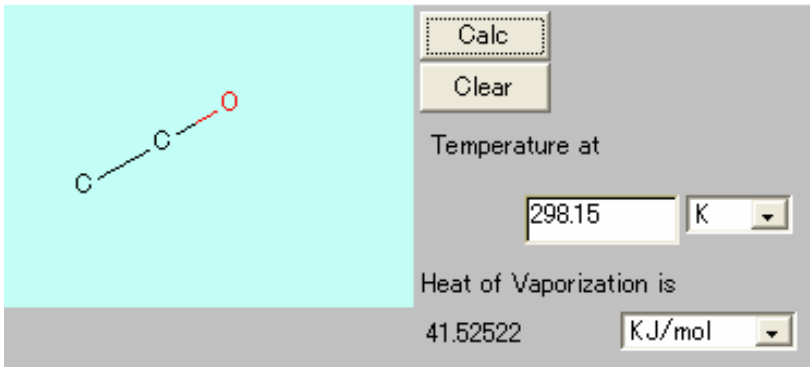


図 2-27 エタノールの蒸発潜熱のオンライン計算結果

エタノールの蒸発潜熱のオンライン計算結果は、298.15Kで 41.52522kJ/mol となった。

2.3.9 粘度のオンライン計算

図 2-4 の中から、粘度を計算するためのサイトへ行くために、17. [VIS](#) calculate Viscosityを選択します。ここでは、エタノールを例に粘度のオンライン計算の利用方法について説明します。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/Hv/ourHv.htm> 粘度のオンライン計算サイト

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質の構造を描きます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

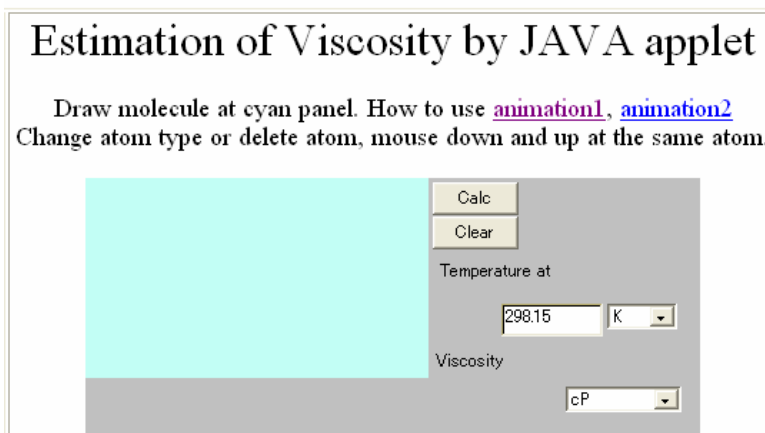


図 2-28 粘度のオンライン計算例

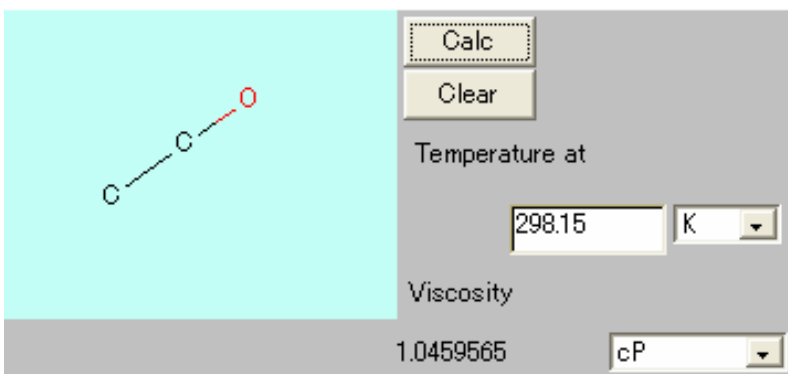


図 2-29 エタノールの粘度のオンライン計算結果

エタノールの粘度のオンライン計算結果は、298.15Kで 1.0459565 cP となった。

cP は粘度の単位です。詳細は、粘度のところを確認します。

2.3.10 熱伝達率のオンライン計算

図 2-4 の中から、熱伝達率を計算するためのサイトへ行くために、18. [THC calculate Thermal conductivity of Liquid](#) を選択します。ここでは、エタノールを例に熱伝達率のオンライン計算の利用方法について説明します。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/THC/ourTHC.htm> 熱伝達率のオンライン計算サイト

計算方法は、前節の標準生成熱、標準生成 Gibbs エネルギー、標準エントロピーのオンライン計算と同様です。

ホームページを立ち上げると、下記のような画面になりますので、前節と同様にパレットに目的物質の構造を描きます。(下図は、「Virtual Material and Process Simulation Center」のホームページより使用した場合の例を示す。)

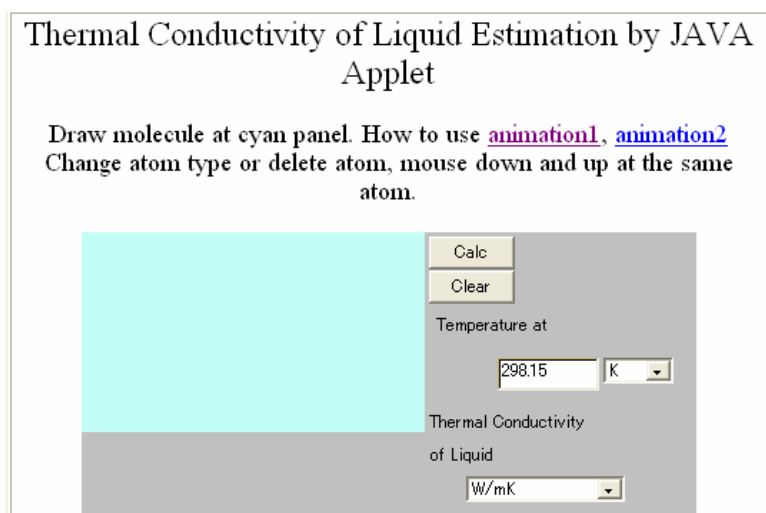


図 2-30 熱伝達率のオンライン計算例

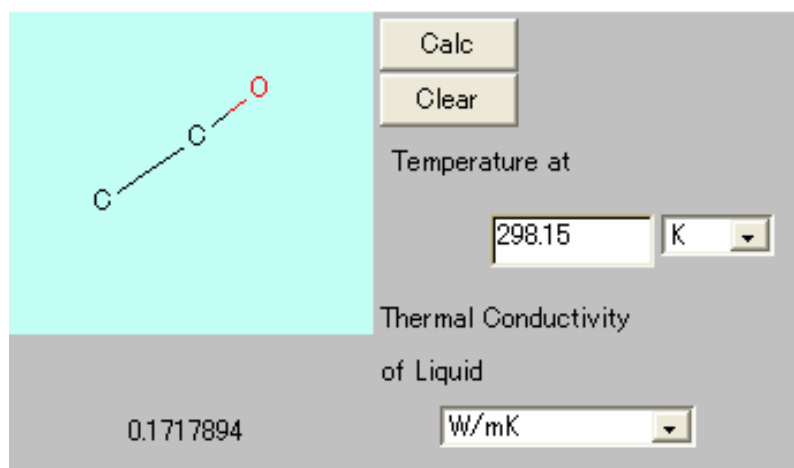
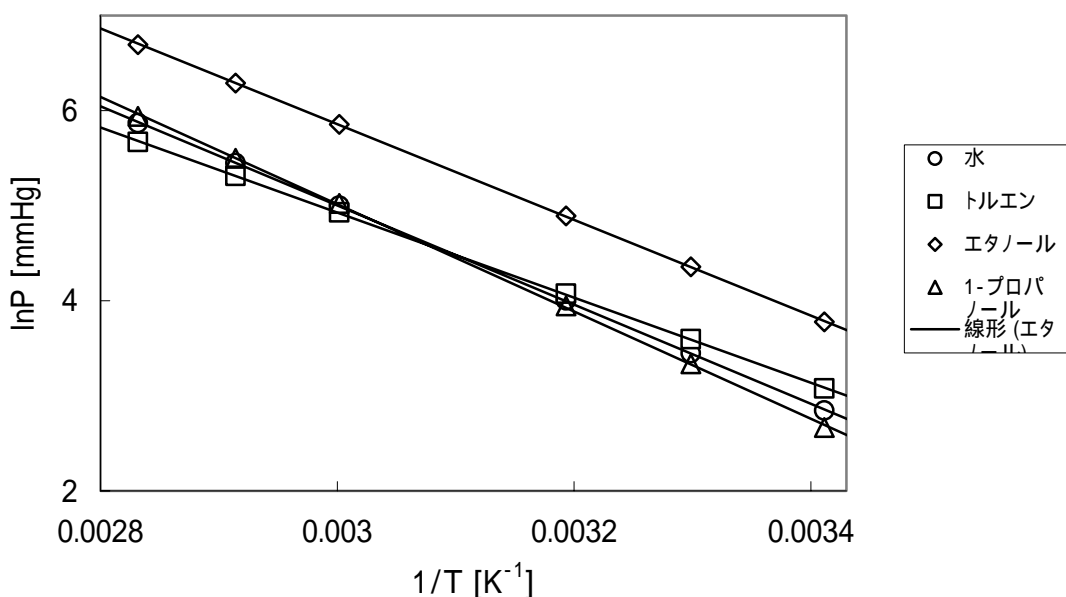


図 2-31 エタノールの熱伝達率のオンライン計算結果

エタノールの熱伝達率のオンライン計算結果は、298.15Kで 0.1717894 W/mK となった。W/mK は熱伝達率の単位です。詳細は、熱のところを確認します。



水 $y = -5214.6x + 20.645$
 トルエン $y = -4473.9x + 18.35$
 エタノール $y = -5032.8x + 20.955$
 1-プロパノール $y = -5641.2x + 21.937$

したがって定数 A , B はそれぞれ次のようになる。

	水	トルエン	エタノール	1-プロパノール
定数 A	20.645	18.35	20.955	21.937
定数 B	-5214.6	-4473.9	-5032.8	-5641.2

これらの値を使用し、それぞれの物質について 50°C における蒸気圧を計算すると下の表のようになる。

$T [^\circ\text{C}]$	P [mmHg]			
	水	トルエン	エタノール	1-プロパノール
50	90.760	90.500	217.198	88.243

<http://www.pirika.com/chem/ChemEngE/antoine.htm> Antoine定数を決定するオンライン計算

4.2.2 データのない物質に対する蒸気圧の推算

蒸気圧と温度の測定データから蒸気圧を相関する方法としては、前述のクラジウス・クラペイロン式やアントワン式が有名であるが、測定データのない系に対して蒸気圧を推算する方法としては、リーデル (Riedel) 式やシック・シュティール (Thek-Stiel) 式などがある。これらでは、その物質の臨界温度、臨界圧力、標準沸点や蒸発潜熱から蒸気圧を計算する。物質の構造式から臨界定数を求める方法は、6章で説明するが、臨界定数がわかれば種々の物性値を推算でき、蒸気圧も推算できる。一例として、リーデル式を示す。

Riedel equation calculate vapor pressure as follow,

$$\ln P_{vp} = A - B/T_r + C \ln T_r + D T_r^6$$

$$A = -35Q \quad B = -36Q \quad C = 42Q + \alpha c$$

$$D = -Q \quad Q = 0.0838 (3.758 - \alpha c)$$

$$\alpha c = \frac{0.315 \psi_b + \ln P_c}{0.0838 \psi_b - \ln T_{br}}$$

$$\psi_b = -35 + 36/T_{br} + 42 \ln T_{br} - T_{br}^6$$

T_c : Critical Temperature P_c : Critical Pressure T_{br} : boiling Point / Critical Temperature T_r = measure Temperature / Critical Temperature

リーデル式を用いたオンライン計算のサイトもある。

<http://www.pirika.com/chem/ChemEngE/antoine.htm> Antoine定数を決定するオンライン計算

5. 輸送物性

5.1 粘度

臨界定数を求める方法は、6章で説明するが、臨界定数がわかれば種々の物性値を推算できる。ここでは、一例として気体の粘度の推算方法について述べる。粘度 (viscosity) は、工業装置を作る場合に重要となる。粘度と温度の相関関係、実験値がない場合の粘度の推算法、粘度に及ぼす圧力の影響の推算法などを簡単に述べる。

気体の粘度は圧力の影響を大きく受ける。液体の粘度は温度の上昇に伴い急激に低下するが、低圧における気体の粘度は温度の上昇とともに増大する。気体分子運動論であるチャップマン・エンスコグ (Chapman・Enskog) 理論により、低圧における気体の粘度 η は次式により表わされる。

$$\eta = 26.69 \frac{\sqrt{MT}}{\delta^2 \Omega_v} \quad (3.27)$$

ここで、 η は気体の粘度 [μP]、 σ は分子の直径 [\AA]、 M は気体の分子量、 T は絶対温度 [K]、 Ω_v は衝突積分であり、次式により求めることができる。

$$\Omega_v = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{T^{DT}} + \frac{E}{T^{FT*}} \quad (3.28)$$

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad (3.29)$$

$$\frac{k}{\epsilon} = (0.7915 + 0.0693\omega)T_c \quad (3.30)$$

式(3.30)において、 ω は偏心因子であり、付表 6 に示される値を用いる。また、式(3.28)の A~F は定数であり以下のように表される。

$$A=1.16145, B=0.14874, C=0.52487, D=0.77320, E=2.16178, F=2.43787$$

気体の粘度には対応状態原理 (臨界点からの隔たりより予測する。) が成立し、以下に示す相関式により、気体の粘度を推算できる。

無極性気体では、

$$\eta \xi = 4.610 T_r^{0.618} - 2.04 e^{-0.449 T_r} + 1.94 e^{-4.058 T_r} + 0.1 \quad (3.31)$$

水素結合を有する極性気体で $T_r < 2$ の場合



解) $T_c=546.6 \text{ K}$ 、 $P_c=44.5 \text{ atm}$ 、 $v_c=274 \text{ cm}^3/\text{mol}$

また、エタノールの沸点は 78.325°C 、分子量は 46.07 である。化学構造は次のようである。



$T_c=521.4 \text{ K}$ 、 $P_c=63.2 \text{ atm}$ 、 $v_c=168 \text{ cm}^3/\text{mol}$

インターネットによるオンライン計算を利用した臨界定数の推算

2.3 にて、インターネットを用いたオンライン計算を紹介しました。ここでは、6. 臨界定数の例題で行った計算に対して、オンライン計算でも求めてみましょう。

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/CriP/jobackCP.htm> 臨界定数の計算サイト

「Critical Properties Estimation」は、臨界定数の推算の意味です。使用例を次に示します。次のような画面が表示されます。

Please input functional group number and push calc button.

If molecule contains ring, please select (R) fragment.

例題 3.3 に示した 1-ヘプタノールの臨界圧力 P_c 、臨界温度 T_c 、臨界体積 V_c をこのオンライン計算で求めてみましょう。

[解] 1-ヘプタノールの分子式、分子量および標準沸点は下記に示す。

分子式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ (分子量 $M = 116.20$, 標準沸点 $T_b = 176.81^\circ\text{C}$)

1-ヘプタノールの分子式から、官能基のグループ数は、 $-\text{CH}_3 = 1$ 、 $-\text{CH}_2 = 6$ 、 $-\text{OH} = 1$ であるので、官能基のグループ数 1,6,1 と沸点 $T_b = 449.96\text{K}$ (画面では BP) を入力画面に入力して、下の計算ボタン「Calc.」をクリックすると計算結果として、 T_c, P_c, V_c の値が画面に表示されます。

Properties Estimation Polymer Molecular Orbital Material Design Chemical Engineering Trouble	CH3	<input type="text" value="1"/>	OH	<input type="text" value="1"/>		
	CH2	<input type="text" value="6"/>	CH2(R)	<input type="text" value="0"/>	-O-	<input type="text" value="0"/>
	CH	<input type="text" value="0"/>	CH(R)	<input type="text" value="0"/>	O=C	<input type="text" value="0"/>
	C	<input type="text" value="0"/>	C(R)	<input type="text" value="0"/>	NH2	<input type="text" value="0"/>
	=CH2	<input type="text" value="0"/>	NH	<input type="text" value="0"/>	NH(R)	<input type="text" value="0"/>
	=CH	<input type="text" value="0"/>	=CH(R)	<input type="text" value="0"/>	N	<input type="text" value="0"/>
	=C	<input type="text" value="0"/>	=C(R)	<input type="text" value="0"/>	-N=	<input type="text" value="0"/>
	=C=	<input type="text" value="0"/>			-S-	<input type="text" value="0"/>
	#CH	<input type="text" value="0"/>	F	<input type="text" value="0"/>	C#C	<input type="text" value="0"/>
	#C	<input type="text" value="0"/>	Cl	<input type="text" value="0"/>	C#N	<input type="text" value="0"/>
		Br	<input type="text" value="0"/>	COOH	<input type="text" value="0"/>	
		I	<input type="text" value="0"/>	COO	<input type="text" value="0"/>	
				=O	<input type="text" value="0"/>	
				OH(phenol)	<input type="text" value="0"/>	
	BP	<input type="text" value="449.96"/>	K			
	Joback Tc Estimation	<input type="text" value="609.78333366"/>	K	Clear	Calc.	
	Pc Estimation	<input type="text" value="30.932899117"/>	bars	# means Triple bond (R) Ring Fragment		

この場合、 $T_c = 609.78333366$ K、 $P_c = 30.932899117$ bars、 $V_c = 446.6$ cm³/mol となり、例題 3.3 とほぼ一致していることがわかる。