

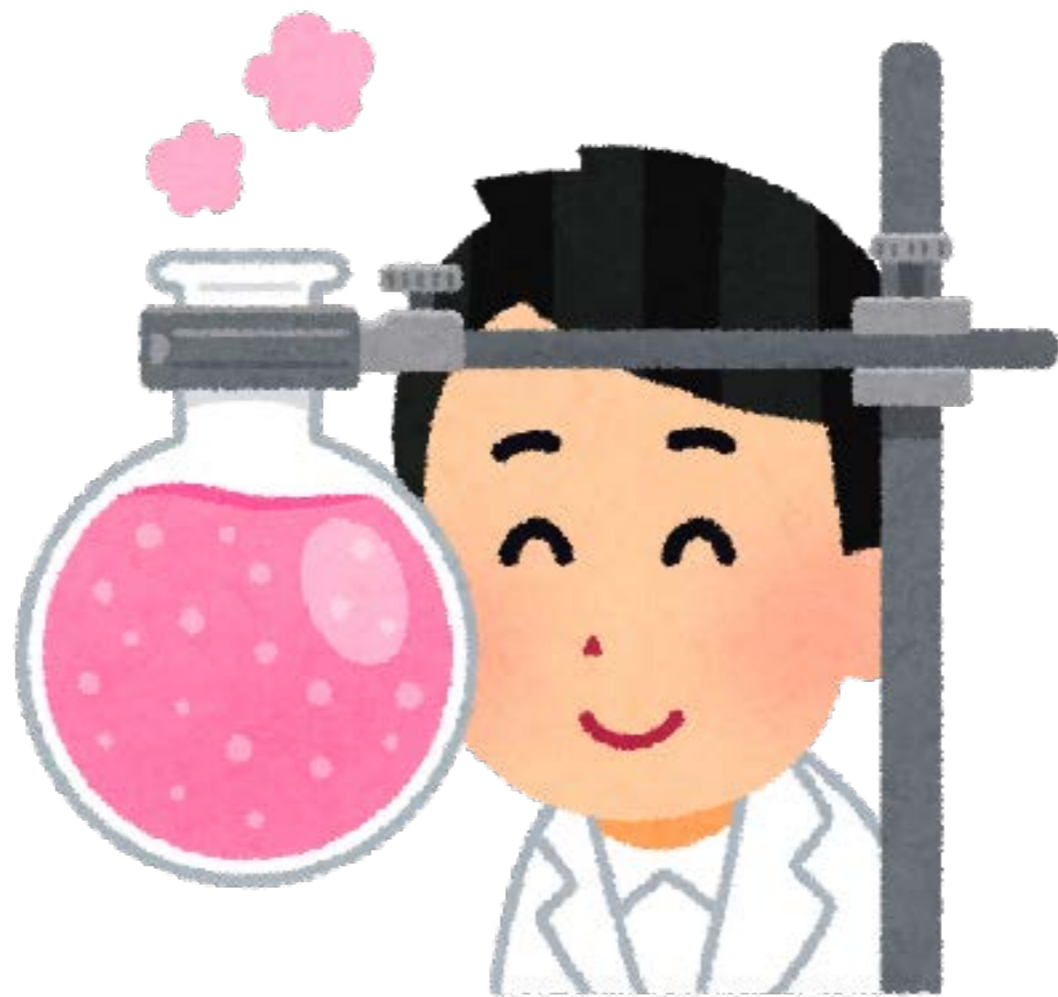
今回の到達目標

- オンラインの**化学情報データベース**を用いて、分子の**熱力学量**を調べることができる
- 分子を文字列化する **SMILES 記法** について、読み解く・記述することができるようになる
- **量子化学計算** を用いて、**分子の振動状態** や **生成エンタルピー** を予測できるようになる
- **化石燃料** が燃焼したときの **二酸化炭素の発生量** を理論的に予測できるようになる
- **気候変動の問題** について、**科学的根拠** に基づき、**ロジカルに考える** ことができるようになる

分子の 反応 を予測する

分子の反応 を予測するときに重要な物理量は？

化学反応に伴う「エンタルピー変化」が分かると、
反応が起こる条件 や 反応を促進する方法 などを
定量的に予測することができる



標準モル生成エンタルピーとは？

標準状態の元素から 1 mol の分子を生成するときの
エンタルピー変化を

標準モル生成 (formation) エンタルピー ($\Delta_f H^\circ$)

と呼ぶ。同様に、1 mol の分子を燃焼したり、反応したり
するときのエンタルピー変化を

標準モル反応 (reaction) エンタルピー ($\Delta_r H^\circ$)

標準モル燃焼 (combustion) エンタルピー ($\Delta_c H^\circ$)

と呼ぶ。

標準モル生成エンタルピーを調べるには？

アメリカ国立標準技術研究所（NIST）が提供する
化学情報データベースで調べることができる

➔ NIST Chemistry WebBook

<https://webbook.nist.gov/chemistry/>



NIST Chemistry WebBook

NIST Standard Reference Database Number 69

Last update to data: 2018

DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

View: [Search Options](#), [Models and Tools](#), [Special Data Collections](#), [Documentation](#), [Changes](#), [Notes](#)

Credits

NIST reserves the right to charge for access to this database in the future.

NIST recently released a new version of the [NIST Inorganic Crystal Structure Database \(ICSD\)](#). For more information visit [the ICSD web site](#).

Search Options

General Searches

- **Formula**
- Name
- IUPAC identifier
- CAS registry number
- Reaction

Physical Property Based Searches

- vibrational and electronic energies
- Molecular weight

Formula

Search for Species Data by Chemical Formula

Please follow the steps below to conduct your search ([Help](#)):

1. Enter the desired chemical formula (e.g., C₄H⁺C):
2. Select any desired options for the search:
 - Exactly match the specified isotopes. ([Help](#))
 - Allow elements not specified in formula. ([Help](#))
 - Allow more atoms of elements in formula than specified. ([Help](#))
 - Exclude ions from the search. ([Help](#))

C2H6 ←

3. Select the desired units for thermodynamic data:
 - SI calorie-based

4. Select the desired type(s) of data:

Thermodynamic Data

- Gas phase
- Condensed phase
- Phase change
- Reaction
- Ion energetics
- Ion cluster

Other Data

- IR spectrum
- THz IR spectrum
- Mass spectrum
- UV/Vis spectrum
- Gas Chromatography
- Vibrational & electronic energy levels
- Constants of diatomic molecules

5. Press here to search:

←

Search Results

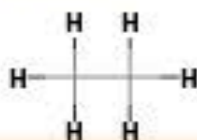
8 matching species were found.

For each matching species the following will be displayed:

- Chemical name
- Chemical formula
- Structure image (if available)

Click on the name to see more data.

1. [Ethane \(C₂H₆\)](#)



2. [Ethane-1,1,1-d3 \(C₂H₃D₃\)](#)

3. [Ethane-d6 \(C₂D₆\)](#)

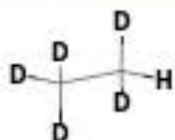
4. [Ethane-d1 \(C₂H₅D\)](#)



5. [1-Ethenyl-1-methyl-2,4-bis-\(1-methylethenyl\)-1S-1α,2β,4α-cyclohexane \(C₂H₆\)](#)

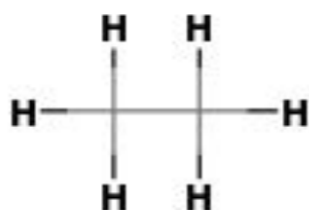


6. [pentadeuteroethane \(C₂HD₅\)](#)



Ethane

- **Formula:** C₂H₆
- **Molecular weight:** 30.0690
- **IUPAC Standard InChI:**
 - InChI=1S/C2H6/c1-2/h1-2H3
 - [Download the identifier in a file.](#)
- **IUPAC Standard InChIKey:** OTMSDBZUPAUEDD-UHFFFAOYSA-N
- **CAS Registry Number:** 74-84-0
- **Chemical structure:**



InChI TRUST
CERTIFIED
2011

This structure is also available as a [2d Mol file](#) or as a [computed 3d SD file](#).
The 3d structure may be viewed using [Java](#) or [Javascript](#).

- **Species with the same structure:**
 - [1-Ethenyl-1-methyl-2,4-bis-\(1-methylethenyl\)-1S-1 \$\alpha\$,2 \$\beta\$,4 \$\alpha\$ -cyclohexane](#)
- **Isotopologues:**
 - [pentadeuteroethane](#)
 - [Ethane-d1](#)

Gas phase thermochemistry data

- [Notes](#)
- **Other data available:**
 - [Gas phase thermochemistry data](#)
 - [condensed phase thermochemistry data](#)
 - [Phase change data](#)
 - [Reaction thermochemistry data](#)

Gas phase thermochemistry data

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	$-84. \pm 0.4$	kJ/mol		Manic 2002	
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	-83.8 ± 0.3	kJ/mol	Ccb	Pittam and Pilcher, 1972	ALS
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	-84.67 ± 0.49	kJ/mol	Ccb	Prosen and Rossini, 1945	Hf derived from Heat of Hydrogenation; ALS
Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$\Delta_c H^\circ_{\text{gas}}$	-1560.7 ± 0.3	kJ/mol		Pittam and 1972	
$\Delta_c H^\circ_{\text{gas}}$	-1559.9 ± 0.46	kJ/mol	Ccb	Prosen and Rossini, 1945	Hf derived from Heat of Hydrogenation; Corresponding $\Delta_f H^\circ_{\text{gas}} = -84.64$ kJ/mol (simple calculation by NIST; no Washburn corrections); ALS
$\Delta_c H^\circ_{\text{gas}}$	-1559.8 ± 0.46	kJ/mol	Ccb	Rossini, 1934	Corresponding $\Delta_f H^\circ_{\text{gas}} = -84.68$ kJ/mol (simple calculation by NIST; no Washburn corrections); ALS

標準モル「生成」エンタルピー

標準モル「燃焼」エンタルピー

小テスト：標準モル生成エンタルピー

小テストについて

- 授業中に manaba で 小テスト を実施します
- 小テストを受講するときに、
下記の資料を参考にすることができます
 - ▶ 実験テキスト
 - ▶ 自分の 実験ノート
 - ▶ 自分の 予習レポート
- 他の人の回答を見たり、他の人の実験ノートや予習レポートを見たりすることはできません

小テスト：5分

休憩時間：5 分

気候変動の問題とは？

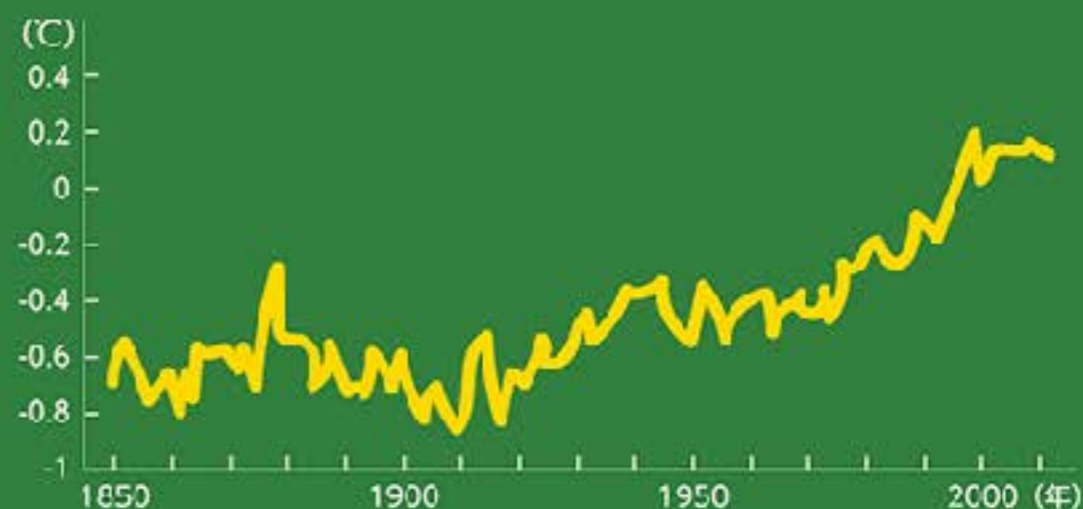
持続可能な開発目標 (SDGs)

SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS

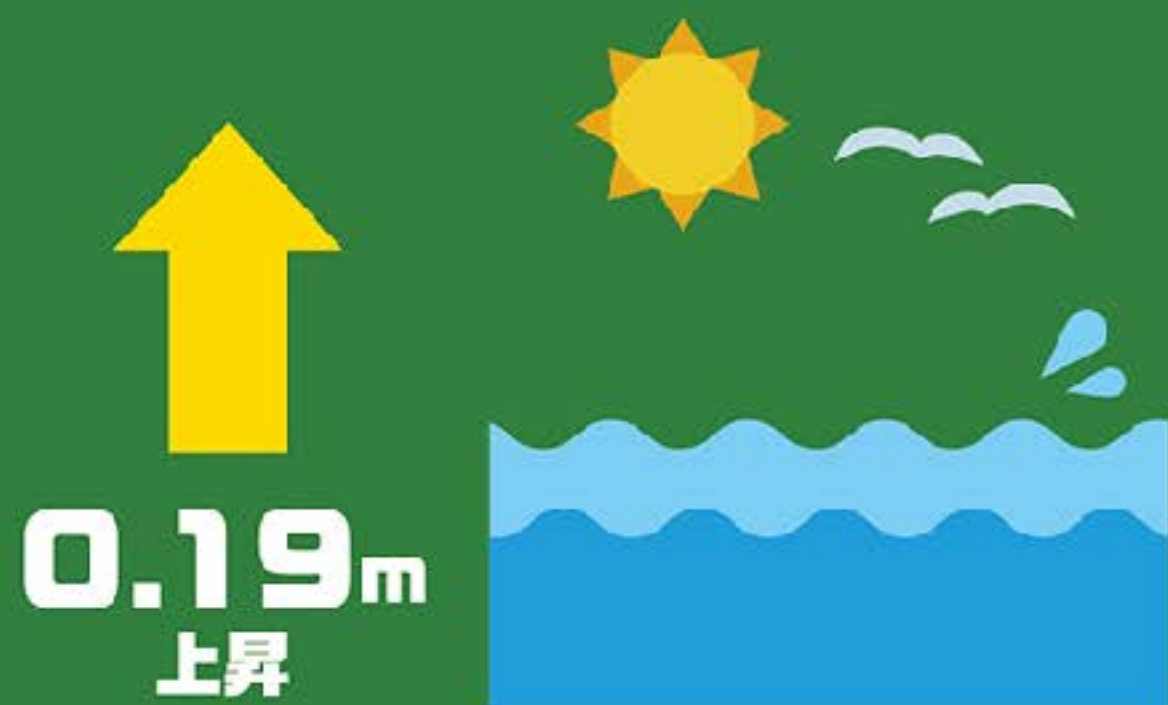
世界を変えるための17の目標



世界の平均地上気温は 1880~2012年の間に**0.85℃**上昇



世界の平均海面水位は 1901~2010年の間に**0.19m**上昇



化石燃料を燃焼させた時に生じるCO₂は 地球温暖化を引き起こす



温室効果ガスとは？

温室効果ガス

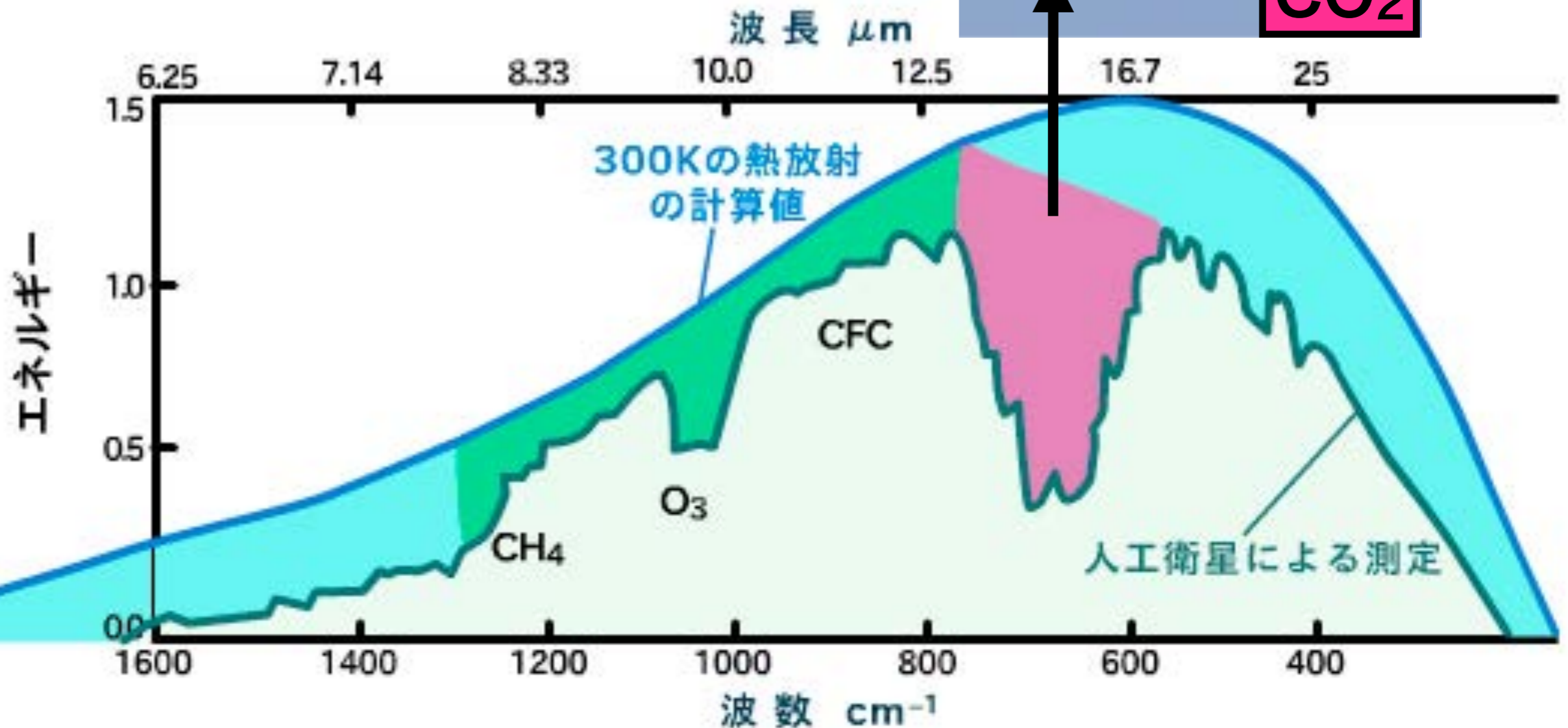
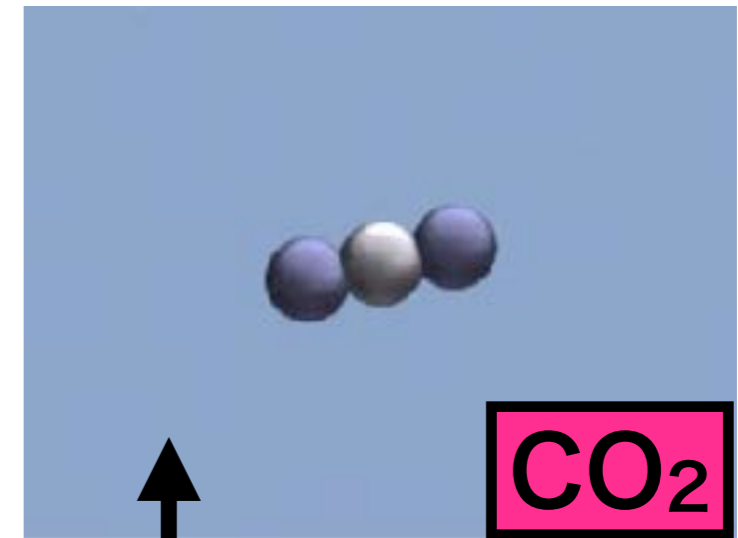


熱を吸収して
再放射
(地球を温める)



なぜ CO₂ には温室効果があるのか？

CO₂ は 667cm^{-1} の光を吸収して
分子の運動エネルギーに変える
→ 徐々に大気の温度が上昇する



分子の振動状態を調べるには？

量子化学計算が手軽に実行できる Web アプリを使う

→ MolCalc (<https://molcalc.org>)



Search using molecule name or SMILES

3D 2D

Starting structure

Methane Benzene Water dimer

Optimize

Atoms

Off  

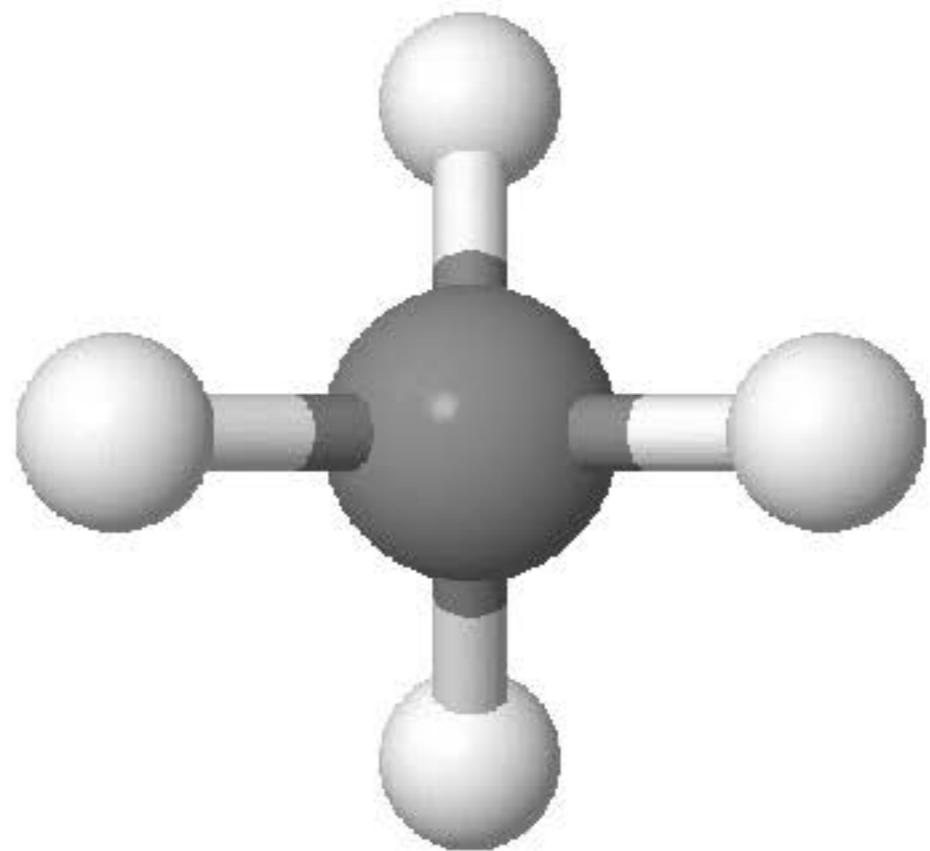
H Li Be C N O F Na
Mg Al Si P S Cl Br I

+1 -1

Bonds


Off Break Single Double Triple

Calculate Properties 



Ready to calculate **quantum chemical properties** for the molecule?

Indeed



Vibrational Frequencies

Thermodynamics

Enthalpy

Translational	6.20	kJ mol ⁻¹
Rotational	2.48	kJ mol ⁻¹
Vibrational	30.04	kJ mol ⁻¹
Total (Trans. + Rot. + Vib.)	38.72	kJ mol ⁻¹

Heat Capacity at Constant Pressure

Translational	20.79	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Rotational	8.31	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Vibrational	10.51	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Total (Trans. + Rot. + Vib.)	39.61	J mol ⁻¹ K ⁻¹

Entropy

Translational	155.94	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Rotational	54.99	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Vibrational	5.16	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Total (Trans. + Rot. + Vib.)	216.08	J mol ⁻¹ K ⁻¹

Free Energy

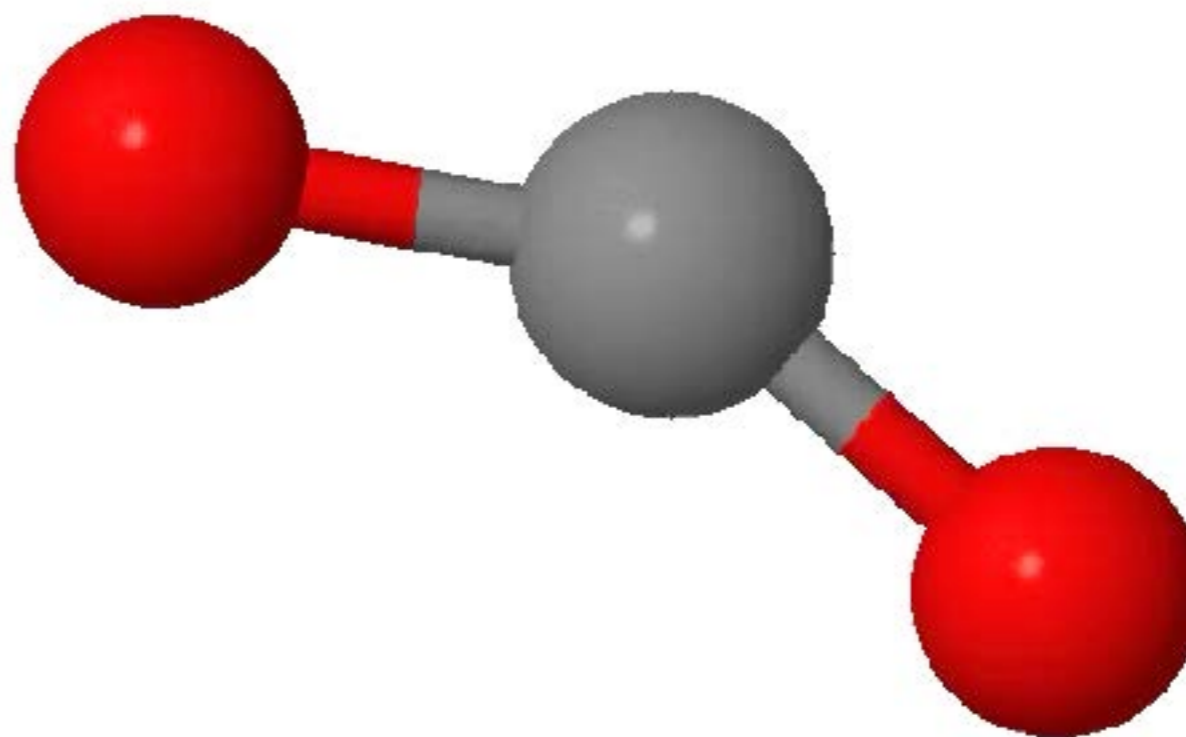
Heat of Formation	-355.80	kJ mol ⁻¹
-------------------	---------	----------------------

Vibrational Frequencies

Vibration	<input checked="" type="checkbox"/>
Vectors	<input type="checkbox"/>
Sticks and balls	<input checked="" type="checkbox"/>

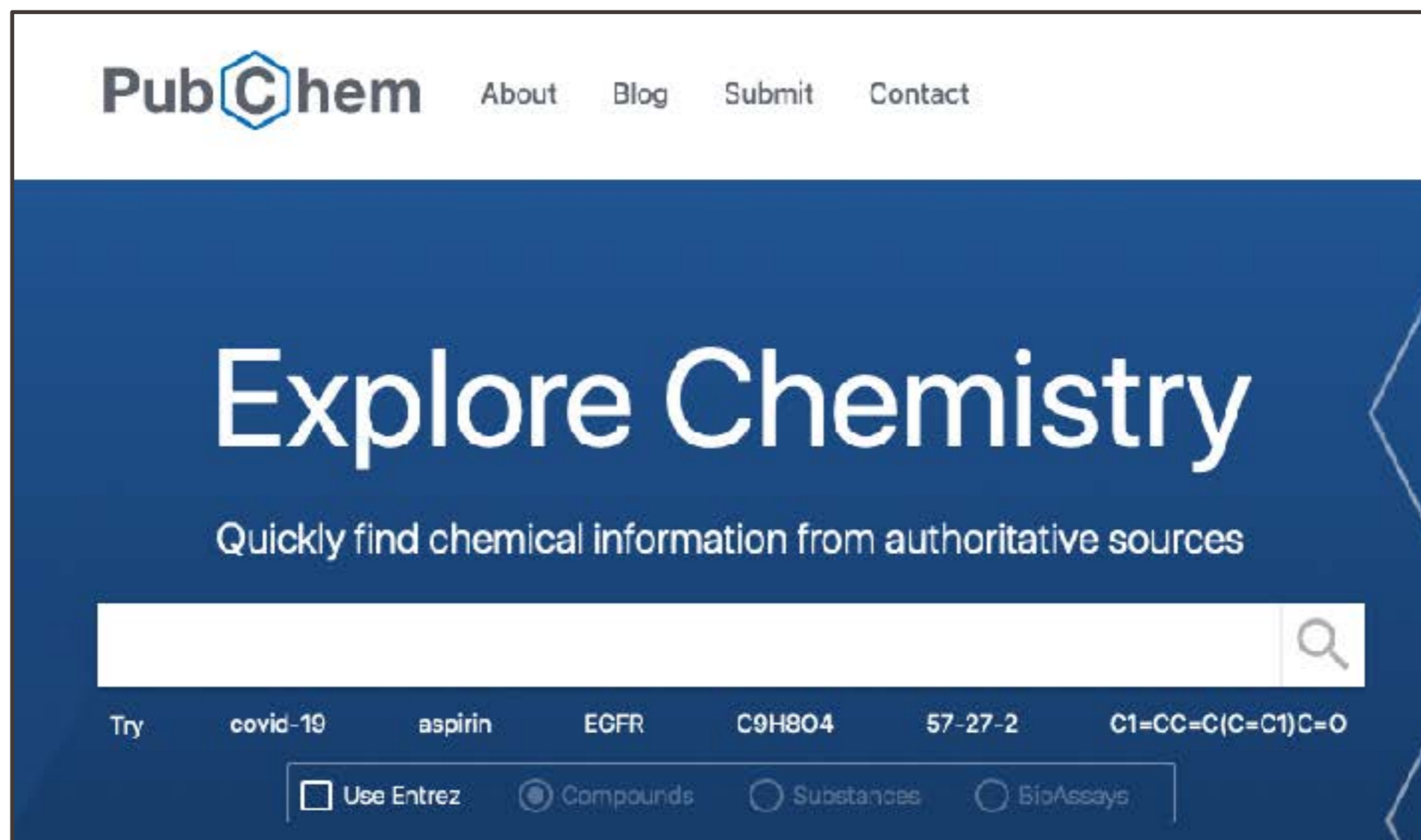
521.11 cm^{-1}

521.11 cm^{-1}
521.26 cm^{-1}
1407.55 cm^{-1}
2385.92 cm^{-1}



SMILES 記法 とは？

分子の化学構造を **文字列化** して表現する表記方法。
化学情報が登録されている様々なデータベースなどで、
目的の化合物を検索するために用いることがある。



SMILES 記法 の基本的なルール

- 原子は 元素記号 で表し、水素原子 は 省略 する
- 二重結合 は 「=」、三重結合 は 「#」 で表す
- 単結合 は (通常は) 省略 する
- 環構造 は、つながっている原子の後ろに 数字でラベル付け する (C1 など)
 - ▶ プロパン : **CCC**、シクロプロパン : **C1CC1**
- 芳香環 を構成する原子は小文字にする (c など)
 - ▶ ベンゼン : **c1ccccc1**

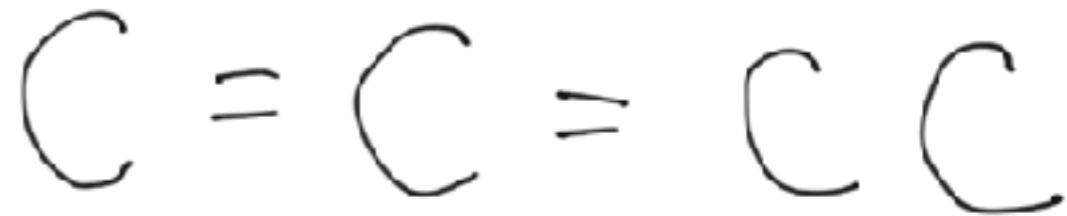
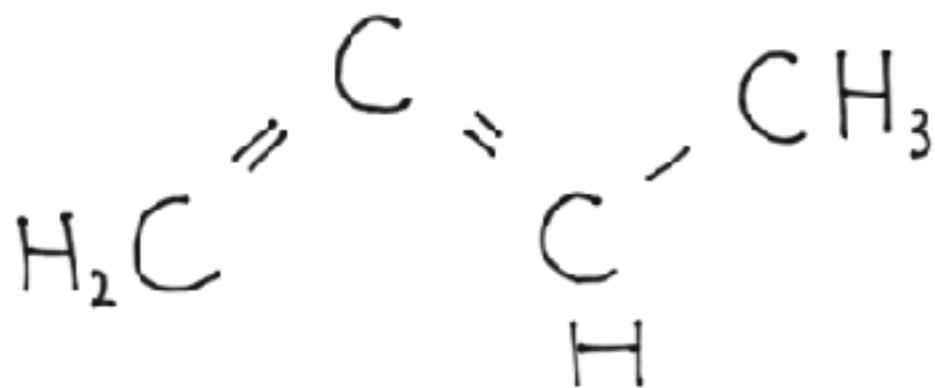
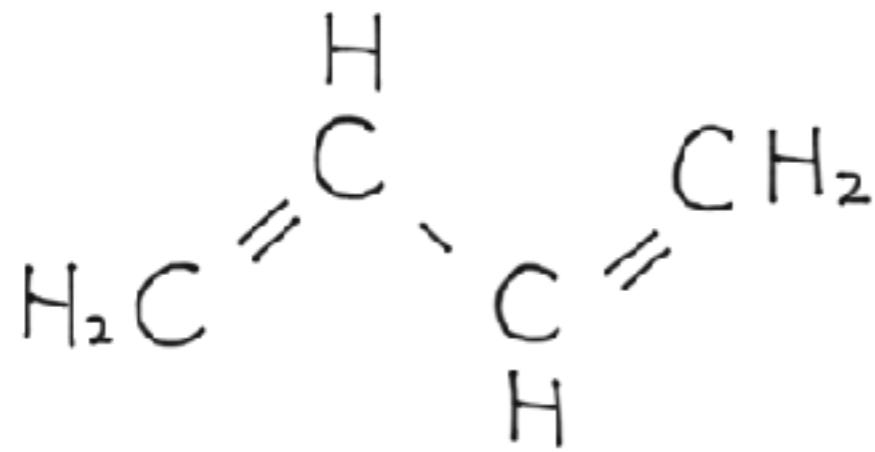
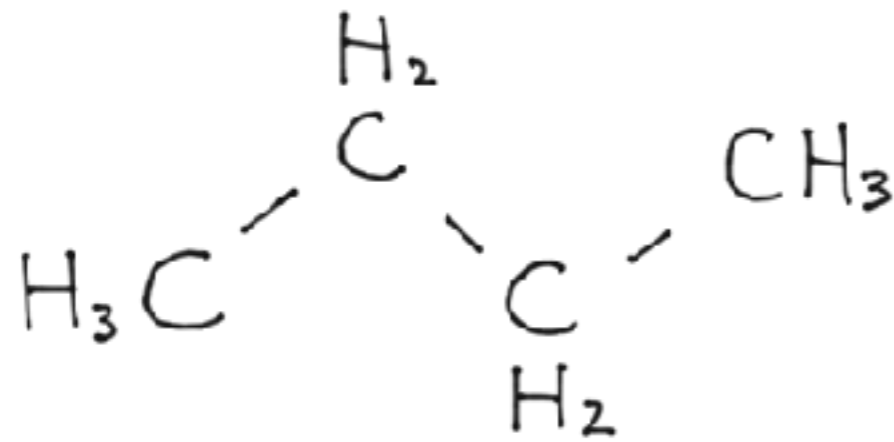
SMILES 記法 の例

化合物名	化学式	SMILES
メタン	CH ₄	C
アンモニア	NH ₃	N
水	H ₂ O	O
二酸化炭素	CO ₂	O=C=O
窒素	N ₂	N#N
酸素	O ₂	O=O
エタン	C ₂ H ₆	CC
エチレン	C ₂ H ₄	C=C
アセチレン	C ₂ H ₂	C#C

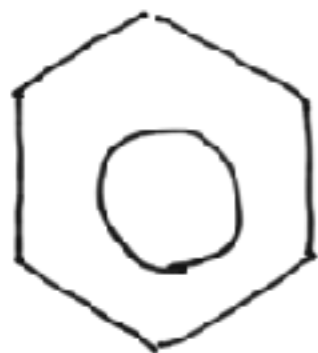
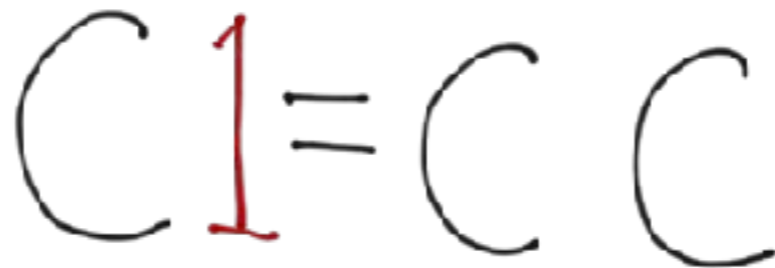
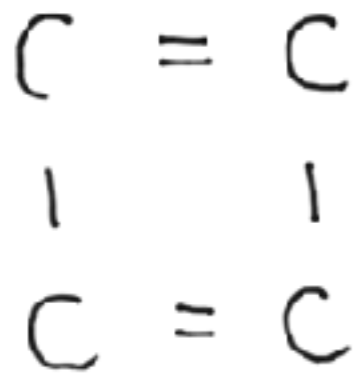
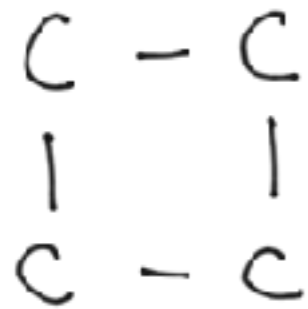
SMILES 記法 の例

化合物名	化学式	SMILES
ブタン	C_4H_{10}	CCCC
1,3-ブタジエン	C_4H_6	C=CC=C
1,2-ブタジエン	C_4H_6	C=C=CC
シクロブタン	C_4H_8	C1CCCC1
シクロブタジエン	C_4H_4	C1=CC=C1
シクロヘキサン	C_6H_{12}	C1CCCCC1
シクロヘキセン	C_6H_{10}	C1CCC=CC1
1,4-シクロヘキサジエン	C_6H_8	C1C=CCC=C1
ベンゼン	C_6H_6	c1ccccc1

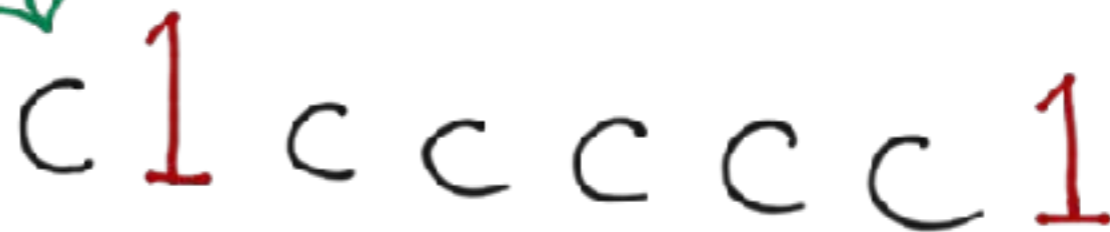
SMILES 記法 の例



SMILES 記法 の例



小文字.



小テスト：SMILES 記法

小テストについて

- 授業中に manaba で 小テスト を実施します
- 小テストを受講するときに、
下記の資料を参考にすることができます
 - ▶ 実験テキスト
 - ▶ 自分の 実験ノート
 - ▶ 自分の 予習レポート
- 他の人の回答を見たり、他の人の実験ノートや
予習レポートを見たりすることはできません

小テスト：5分

休憩時間：5 分

分子の 反応 を予測する

メタンの生成エンタルピーを「予測する」には？



量子化学計算（分子軌道計算）を用いることで、データベースにないような未知の化合物であっても、生成エンタルピーを理論的に予測できる

→ MolCalc (<http://molcalc.org>)



Search using molecule name or SMILES

3D 2D

Starting structure

Methane Benzene Water dimer

Optimize

Atoms

Off \oplus \otimes

H Li Be C N O F Na
Mg Al Si P S Cl Br I

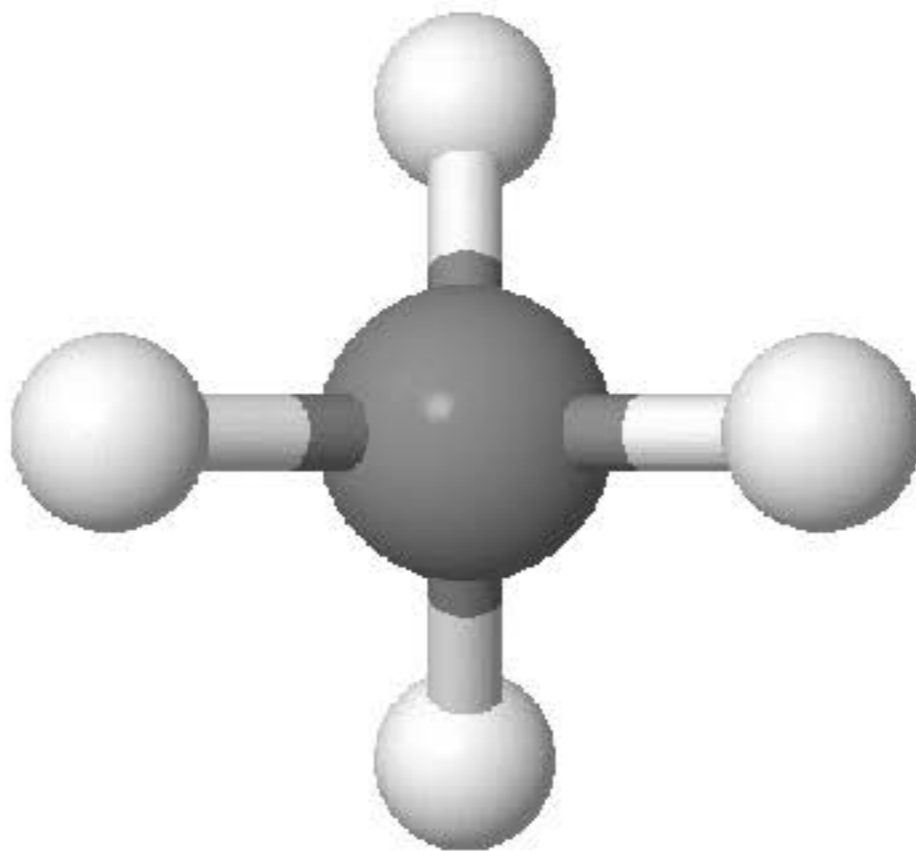
+1 -1

Bonds

Off Break Single Double Triple

Calculate Properties

↑
C



Thermodynamics

Enthalpy

Translational	6.20	kJ mol^{-1}
Rotational	3.72	kJ mol^{-1}
Vibrational	119.28	kJ mol^{-1}
Total (Trans. + Rot. + Vib.)	129.20	kJ mol^{-1}

Heat Capacity at Constant Pressure

Translational	20.79	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Rotational	12.47	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Vibrational	2.25	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Total (Trans. + Rot. + Vib.)	35.51	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Entropy

Translational	143.35	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Rotational	62.93	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Vibrational	0.39	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Total (Trans. + Rot. + Vib.)	206.66	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

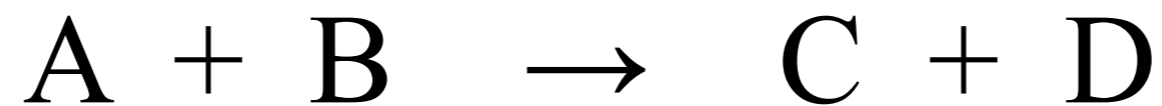
Free Energy

Heat of Formation	-54.45	kJ mol^{-1}
-------------------	--------	----------------------



Heat of Formation

Q) 量子化学計算 (MolCalc) で得られた
生成物と反応物の 生成エンタルピー $\Delta_f H$ の 値を
利用して 反応エンタルピー $\Delta_r H$ を 求めるには？



A)
$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H_{\text{生成物}} - \sum \Delta_f H_{\text{反応物}}$$

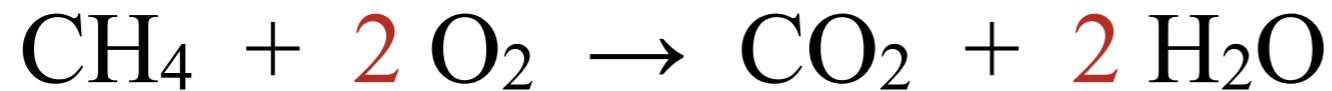
$$= [\Delta_f H_C + \Delta_f H_D] - [\Delta_f H_A + \Delta_f H_B]$$

生成物の $\Delta_f H$ の総和

反応物の $\Delta_f H$ の総和

メタンの燃焼反応の反応エンタルピーは？

対応する反応式は



生成エンタルピーの値を用いて

$$\Delta_r H = [\Delta_f H_{\text{CO}_2} + 2 \times \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}] - [\Delta_f H_{\text{CH}_4} + 2 \times \Delta_f H_{\text{O}_2}]$$

生成物の $\Delta_f H$ の総和

反応物の $\Delta_f H$ の総和

$$= [\boxed{?} + 2 \times \boxed{?}] - [\boxed{?} + 2 \times \boxed{?}]$$

$$= \boxed{?} \text{ kJ/mol}$$

演習：分子の「反応」を予測する

演習レポートについて

- 授業中に完成させて、最終版を提出します
 - ▶ 実験ノートに下書きをすることをお勧めします
- 教員やTAのサポートやアドバイスを受けながら取り組むことができます
- 他の受講生と相談することもできます
 - ▶ お互いに助け合う（ピア・サポート）の態度をプラスに評価します
- ただし、他の人のレポートを書き写すだけということはありません（※教員・TAが注意します）

課題 1

次の化合物について MolCalc を用いて熱力学的性質を調べて、それぞれの **生成エンタルピー** の値を答えよ。

- メタン (CH_4)
- エチレン (C_2H_4)
- ベンゼン (C_6H_6)
- 酸素 (O_2)
- 二酸化炭素 (CO_2)
- 水 (H_2O)

課題 2

課題 1 で調べた生成エンタルピーの値を用いて、メタン CH_4 、エチレン C_2H_4 、ベンゼン C_6H_6 が燃焼するときの反応エンタルピーを計算せよ。

- ▶ $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ $\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ $\text{C}_6\text{H}_6 + 15/2 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

課題 3

化石燃料である石炭、石油、天然ガスを燃焼することで
20 °C の水 1 kg を 100 °C まで加熱するとき、
二酸化炭素の発生量はどの程度になると予測されるか。

→ 気候変動の問題について考えるときの出発点



課題3のヒント

最初に、化石燃料に対するモデル物質について考える。
化石燃料は組成が複雑なので、炭素と水素の組成比から、適切な炭化水素化合物をモデル物質とする。

表：化石燃料の組成比

化石燃料	C:H 組成比	
石炭	1:1	⇒ C ₆ H ₆ (ベンゼン)
石油	1:2	⇒ C ₂ H ₄ (エチレン)
天然ガス	1:4	⇒ CH ₄ (メタン)

モデル物質

課題3のヒント

水を目的の温度まで加熱するときに必要なとなる熱量を考える。**20 °C の水 1 kg を 100 °C まで加熱するときに必要なとなる熱量**は次のように求めることができる。

$$(100 [^{\circ}\text{C}] - 20 [^{\circ}\text{C}]) \times 1 [\text{kg}] \times 4.2 [\text{J}] = \mathbf{A} [\text{kJ}]$$

必要となる熱量

ポイント

水 1 g の温度を 1 °C だけ上昇させようとするときに必要となる熱量は **4.2 J** となる

課題3のヒント

目的の熱量を得るために必要となる化石燃料の物質量について考える。天然ガスのモデル物質であるメタンが燃焼するときの反応式は次の通りである。



目的の熱量を得るために必要となるメタンの物質量は次のように求めることができる。

$$\text{A} \text{ [kJ]} \div 902 \text{ [kJ/mol]} = \text{B} \text{ [mol]}$$

必要となる化石燃料の物質量

課題3のヒント

化石燃料を燃焼させたときに発生する二酸化炭素の量について考える。

反応式 ($\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 1 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) から、
1 mol のメタン (CH_4) が完全に燃焼した場合には
1 mol の二酸化炭素 (CO_2) が発生することが分かる。

ポイント

熱化学反応式で示される各物質に対する係数の比から量的な関係を読み取ること

課題3のヒント

したがって、**B** mol のメタンを燃焼させたときに生じる二酸化炭素の物質量は次のように求められる。

$$\mathbf{B} \text{ [mol]} \times \mathbf{1} = \mathbf{C} \text{ [mol]}$$

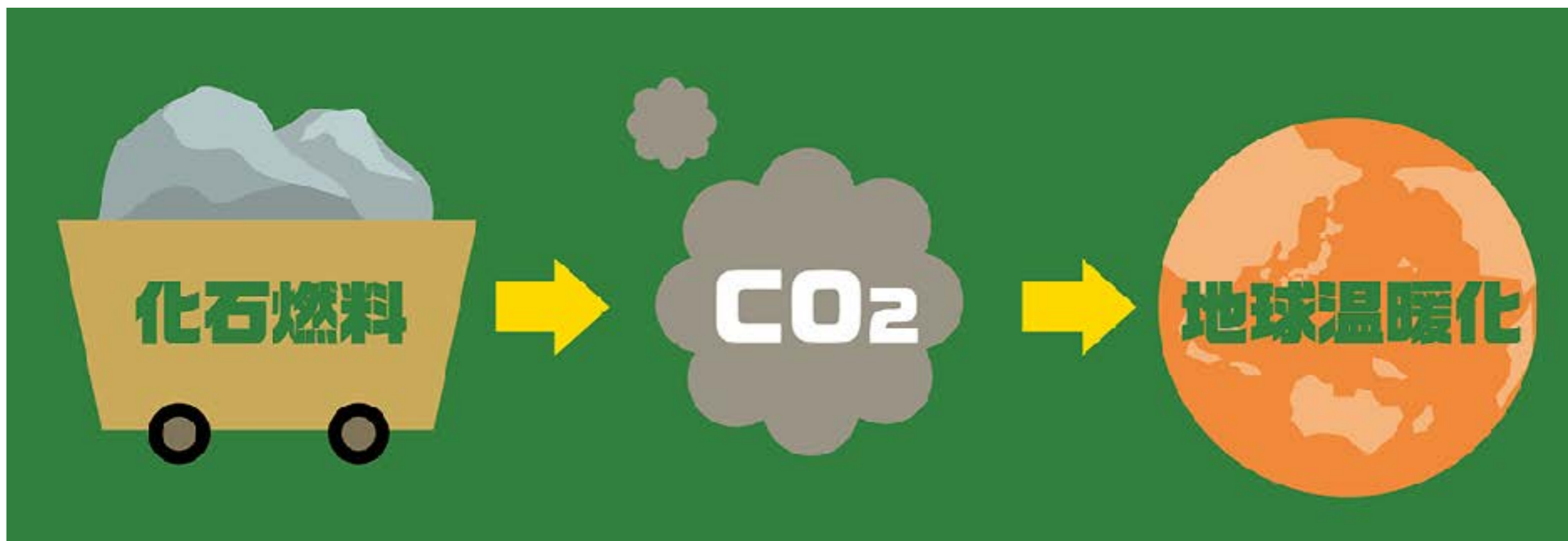
発生する二酸化炭素の物質量

これまで説明した天然ガスの例をヒントにして、他の化石燃料（石炭・石油）についても同様に、二酸化炭素の発生量を求める。

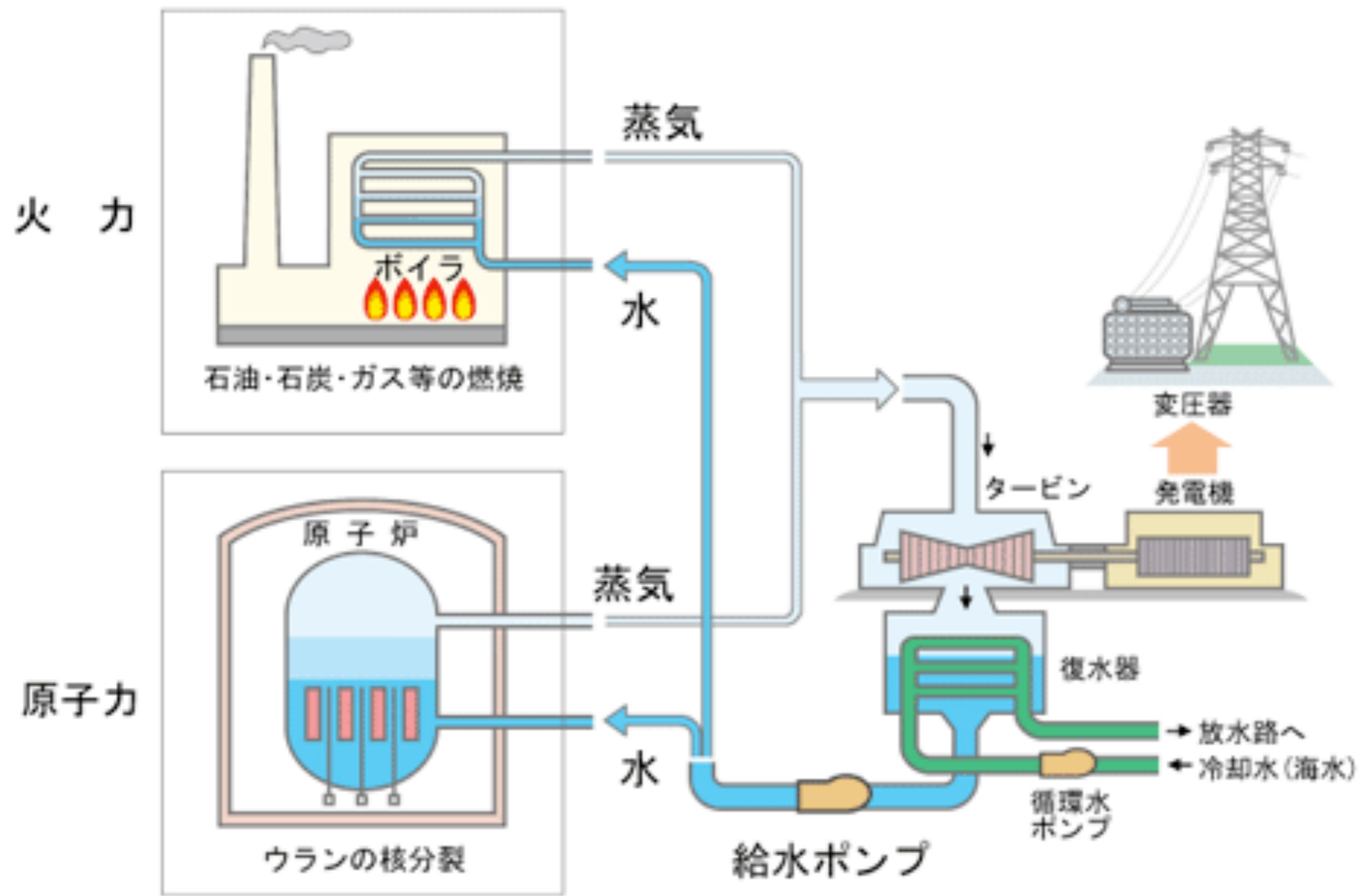
気候変動問題を考える

課題 4

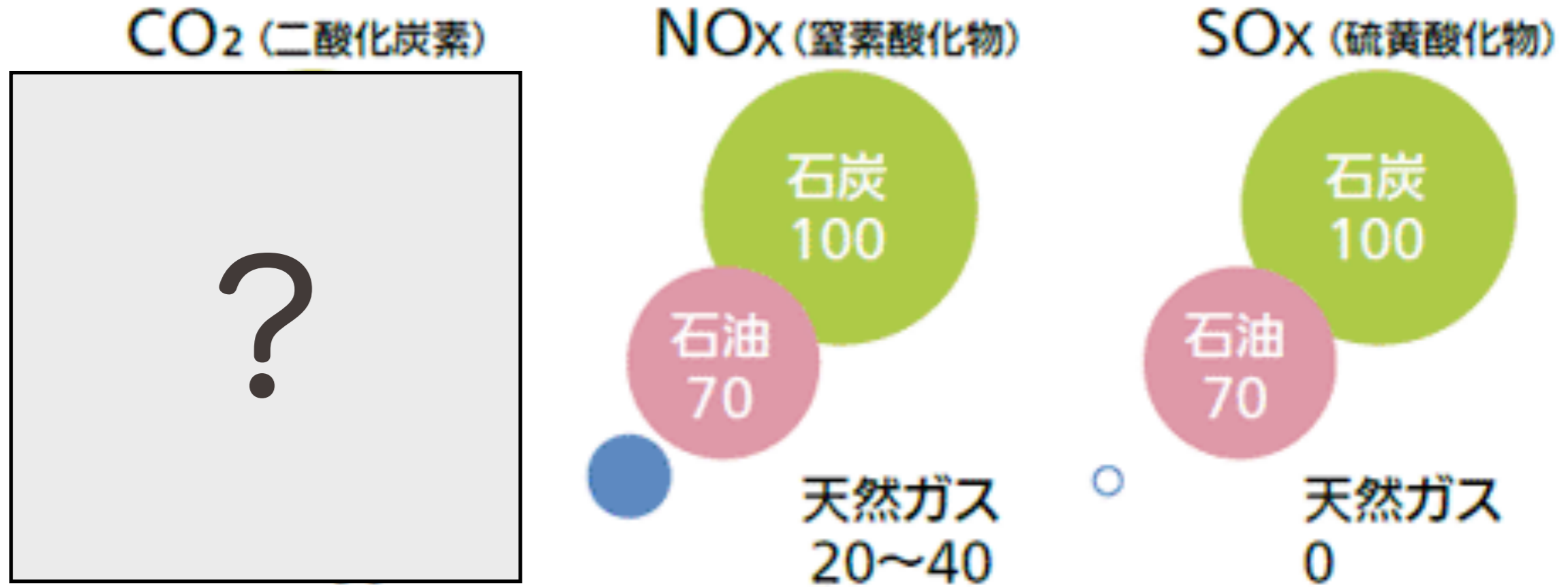
化石燃料を用いた場合の CO₂ 発生量の違いから、火力発電所などの大規模 CO₂ 発生源を想定した場合、**気候変動に配慮してエネルギーを生産する方法**として、どのようなことが考えられるだろうか？



発電のしくみ



火力発電の環境コストは？



出典:「IEA(国際エネルギー機関)Natural Gas Prospects to 2010,1986」

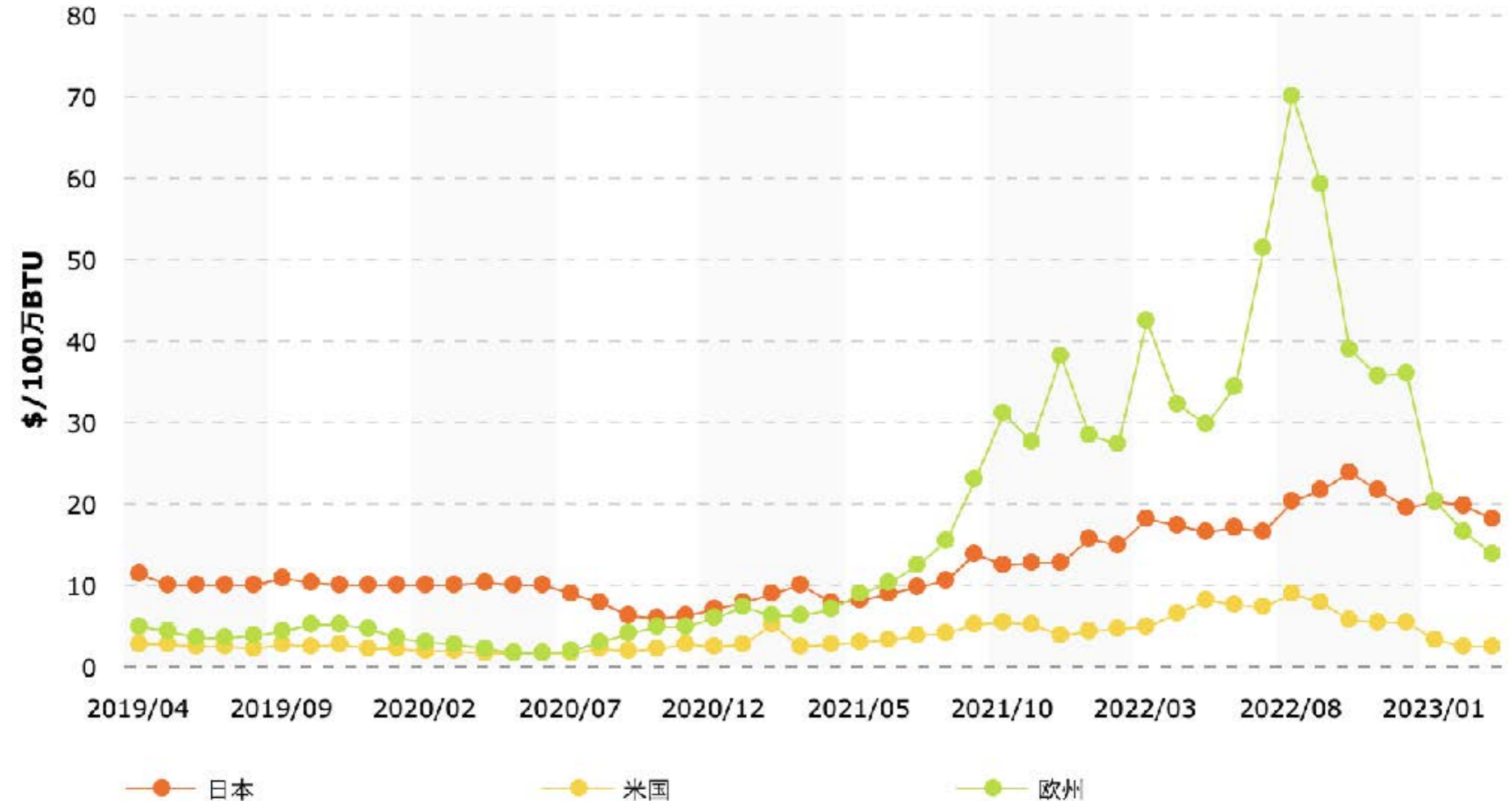
火力発電の価格コストは？

燃料	発熱量 [MJ/kg]	コスト ¹⁾ [円/kWh]
石炭	26	28 (+15)
石油	42	34 (+7)
天然ガス (LNG)	55	18 (+8)

1) [新電力ネット / コモディ統計情報](#) / 2022年5月時点

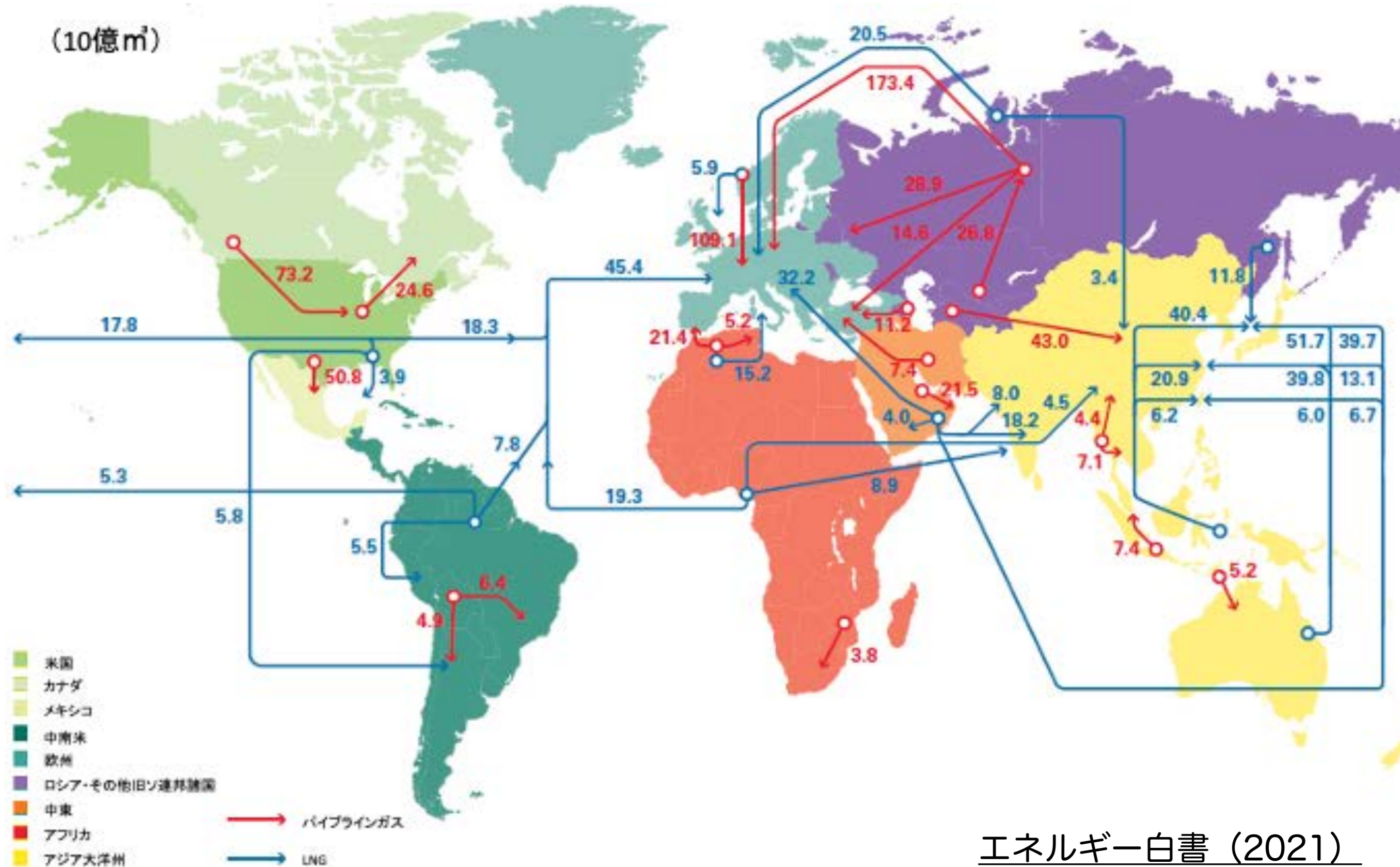
天然ガスの価格コストの推移は？

天然ガス価格の推移 (\$/mmbtu)

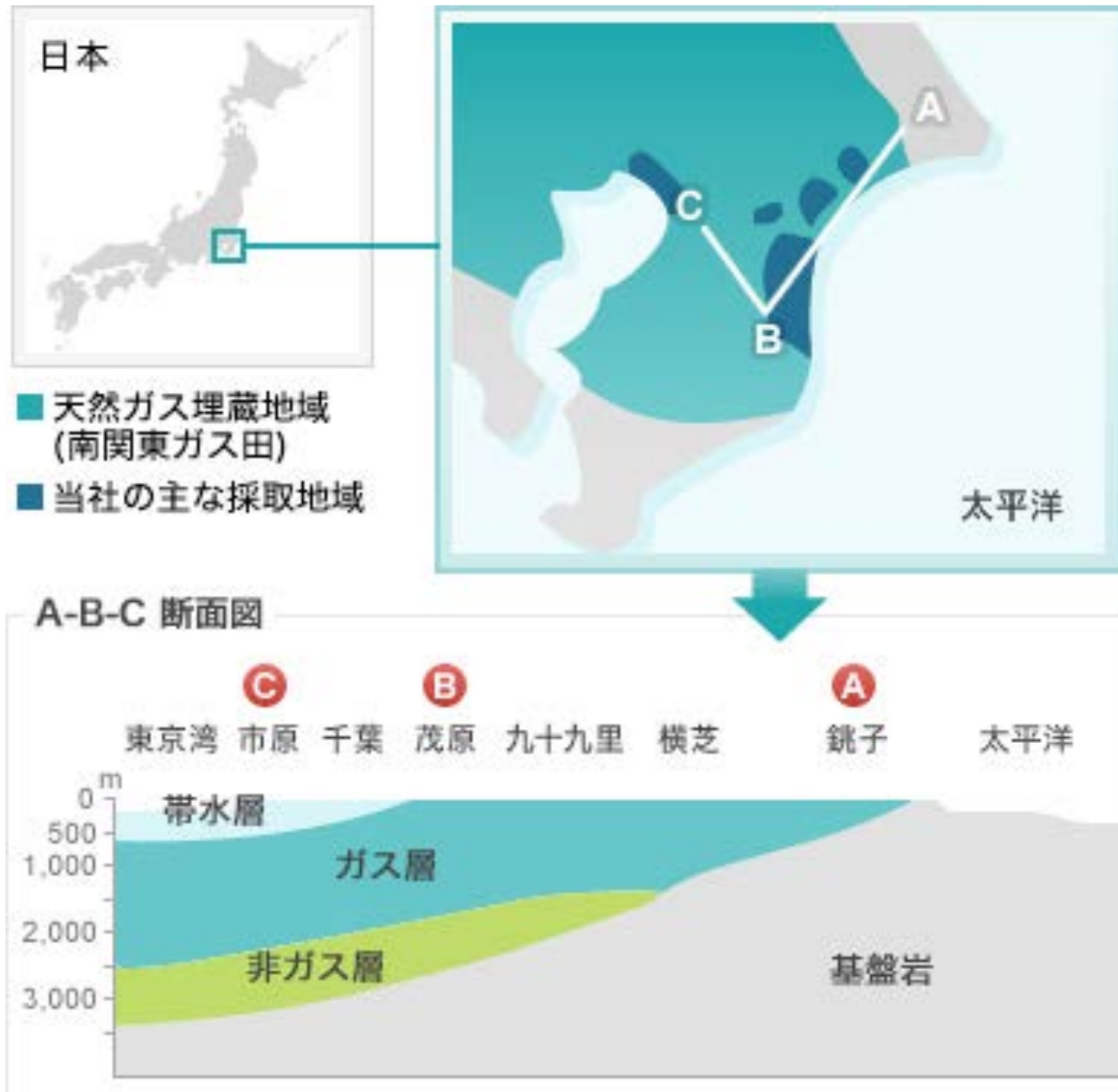


天然ガス貿易 (2019年)

(10億m³)



日本で天然ガスは存在するか？



日本で天然ガスは存在するか？

国産ガス開発加速

経済産業省は国産ガスを確保するため日本近海で開発事業を加速する。次世代資源メタンハイドレート本海側で今夏に始まった太平洋から試験生産する。西沖では天然ガスも埋蔵調査を踏まに進め、輸入依存を脱却する。日本海側は海底数層型と呼ばれるメタンハイドレート主成分で水に含む。以降に明治

メタンハイドレート

メタンハイドレート 日本海で調査
佐渡南西沖では4月から試掘



輸入頼み脱却狙う

走沖や秋田・山形沖で試掘の取得に成功した。広域に分布する可能性が高まったため、今夏から3年かけて北海道から島根の沿岸5~6地域の広範囲で埋蔵量を調べる。表層型のメタンハイドレートは日本海側では03年から北越沖で発見され

▼メタンハイドレート 天然ガスの成分であるメタンの周りを水が囲んだ氷状の塊で、分解すると体積の160~170倍のメタンガスが出る。「燃える氷」と呼ばれ次世代エネルギーとして期待が高い。低温高圧の条件下で存在する。カナダの永久凍土層など陸上で見つかった例もあるが、日本

には大規模な永久凍土層はなく、海底に存在する。石油や石炭と比べて燃やしたときの二酸化炭素排出量が少ないため、環境対策としても注目されている。産業界技術総合研究所によると、日本には国内の天然ガス消費量の約100年分のメタンハイドレートがあると推定される。

液化天然ガス(LNG)の輸入が急増し、状況が変わった。LNGの輸入額は2年連続で過去最大となり、12年は貿易収支全体が過去最大の赤字となった。貿易赤字を定着

させないため埋蔵の可能性のある海域を幅広く調査する。埋蔵を確認済みの太平洋側の渥美半島・志摩半島沖では、石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)と産業界技術総合研究所が砂層型と呼ばれる海底深部のメタンハイドレートの産出試験にとりかかった。海底から産出できれば世界で初めてとなる。1月28日に調査船が到着し、3月中旬にもガスを試験生産できる見通し。周辺の東南海トラフ地域には日本のLNG輸入量の1年分に相当する資源量が確認されており、今後どれだけの量を利用できるかが焦点となる。日本海の佐渡南西沖では石油・天然ガスの試掘

も始まる。JOGMECの委託を受けてJX日鉱日石開発が4~6月に試掘する。08年から始まった3次元物理探査船「資源」の調査で埋蔵の可能性が指摘されていた。地元の見込みも高い。日本海側の1府9県は12年9月に「海洋エネルギー資源開発促進日本海連合」を立ち上げた。将来的に日本海側でメタンハイドレートや石油を開発できれば沿岸府県に拠点施設ができ、産業界雇用の活性化につながる可能性がある。



回収した CO₂ を有効利用する技術

CO₂を分離回収・有効利用・貯留する技術



<https://youtu.be/tYwiF53ZfmY>