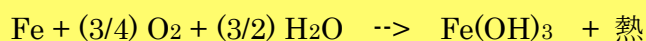


よくある疑問に「『発熱・吸熱はエンタルピー値を見て増減から判断する』とあるが、右辺と左辺の置き方で符号が逆転するため、何と何を比較すれば良いのか?」、
「負値のエンタルピー -100 と -200 の場合、どちらが増えたと言えるのか?」
などが挙げられる。本書でこれらの疑問を解決していこう。

1. 発熱

発熱と言えば、冬の「使い捨てカイロ」が思い浮かぶ。
日本カイロ工業会館のホームページを見れば、(カイロについて) 反応例が紹介されています。



熱力学ソフトウェアを用いて、1 気圧、25°C における各物質の値を確認すると下表を得る。

表 1 25°Cにおけるエネルギー値

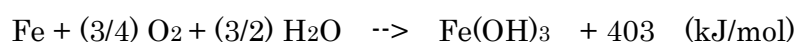
G: 自由エネルギー J/mol H: エンタルピー J/mol

	Fe	O ₂ (gas)	H ₂ O (liq)	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
G	-8,146	-61,165	-306,691	-863,803	-850,307
H	0	0	-285,830	-832,616	-824,248

1-1

反応前(Reactants)のエンタルピー値 $H = 1.5 * (-285830) = -428745$
と反応後(Products)のエンタルピー値 $H = -832616$
を比較し、エンタルピーが減っていれば、(たとえば負に大きくなっている)
その分外部への発熱があることを意味する。

したがって



となる。

1-2

熱力学ソフトウェアを用いて、 $\text{Fe(Solid)} + (3/4) \text{O}_2(\text{gas}) + (3/2) \text{H}_2\text{O(Liquid)}$ の 25°C を平衡計算すると、どのような結果が得られるか？

$\text{H}_2\text{O (Liquid)}$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Solid})$ という結果になる。

ここで注目したいのは Fe(OH)_3 ではなく、 Fe_2O_3 が平衡することである。

反応は $\text{Fe} + (3/4) \text{O}_2 \rightarrow (1/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{熱}$

となり、

水を考慮しない、鉄と酸素の反応の方がより安定のようである。

反応前(Reactants)のエンタルピー値 $H = 0$

と反応後(Products)のエンタルピー値 $H = 0.5 * (-824248) = -412124$

を比較し、エンタルピーが減っていれば、その分外部への発熱があることを意味する。

熱は 412 (kJ/mol) となる。

熱力学ソフトウェアを用いて 1-1 節の計算をするためには、固相のデータを Fe , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 に限定すれば良い。平衡相 (Fe_2O_3 など) を計算から除外することで、準安定系の計算になる。

上記は理論計算であり、実際には「じわじわと暖かさが持続される」工夫がなされているため多くの反応物質が含まれていると考えられる。さらに、大気中の温度 25°C に置かれた「鉄」の表面がすべて瞬時に発熱することはない。温度 25°C における鉄と酸素だけの反応は非常に遅いと言える。

株式会社 材料設計技術研究所