

## 1) 酸化カルシウムと二酸化炭素

酸化カルシウム CaO の 1 モルと二酸化炭素の 1 モルを入力原料とし、系の圧力を 1 気圧とし、900°C と 500°C の状態を計算してみよう。

CaTCalc SE が標準装備している熱力学データファイルを利用すれば操作は簡単である。

- [1] 周期律表から元素 Ca と C と O を選択
- [2] IdealGas, PureLiq, PureSol 熱力学データファイル 3 つを選択、Load
- [3] Calculation ボタン
- [4] 計算指示画面にて、Add Feed ボタン、Species 欄に CaO を入力する
- [5] 再度 Add Feed ボタン、Phase 欄から Gas を選択し、Species 欄から CO<sub>2</sub> を選択  
Value 欄にそれぞれ 1 を入力する  
温度欄に 900 を入力する

Feed/Activity Conditions			Default Unit: mol (formula)
Phase	Species	Unit	Value
---	CaO	mol	1
Gas	CO <sub>2</sub>	mol	1

Temperature (C)  
900

Pressure (bar)  
1.01325

操作はこれだけです。

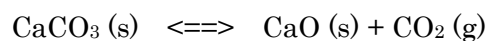
計算結果： ガス種は CO<sub>2</sub> だけでなく、CO や O<sub>2</sub> を含む 15 個を計算対象にしている。

CaO (s) と Gas が平衡 (安定) になる。

Gas 相中のガス種 CO<sub>2</sub> の比率は 0.9999918 となる。

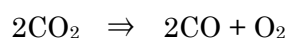
次に 500°C の計算を実行すると、CaCO<sub>3</sub>(s) が 1 モル平衡 (安定) になる。

これより



の反応が予想される。

コメント： 二酸化炭素は高温において次式にしたがって分解する。



1atm, 1000K においては  $2.0 \times 10^{-5} \%$ , 1400K においては  $1.8 \times 10^{-2} \%$  の CO<sub>2</sub> が分解する。

次に、反応温度を確認してみよう。

[6] 温度欄に 1°Cから 1000°Cまで 20°Cきざみと入力する

Temperature (C)

1 1000 20

---

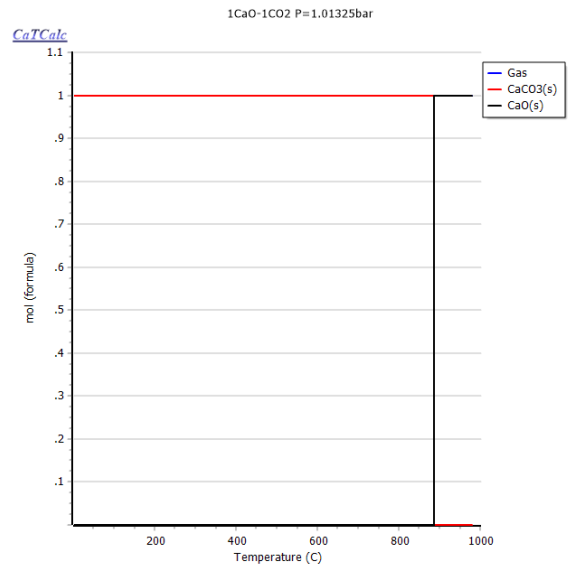
Pressure (bar)

1.01325

計算結果： 図が表示される。

List タグをクリックすると数値表が表示される。

これより分解温度 886.8°Cを得る。



		P (bar)	1.01325	1.01325	1.01325	1.01325	1.01325
Phase	DataBase	T (C)	881	886.8255	886.8256	901	921
Gas	IdealGas	mol (formula)	0	0	1.000002	1.000003	1.000004
		Activity	0.9168716	0.9999987	1	1	1
	Element	Ca	1.523219E-22	1.973762E-22	1.97378E-22	4.524589E-22	1.410269E-21
	Element	C	0.3333333	0.3333333	0.3333333	0.3333333	0.3333333
	Element	O	0.6666667	0.6666667	0.6666667	0.6666667	0.6666667
		C	3.383942E-37	5.185788E-37	5.18586E-37	1.653262E-36	8.100589E-36
		C2	1.112612E-52	2.075518E-52	2.075558E-52	9.881655E-52	8.388989E-51
		C2O	8.447661E-35	1.283624E-34	1.283641E-34	3.491752E-34	1.376451E-33
		C3	7.912798E-64	1.695303E-63	1.695342E-63	1.048853E-62	1.27493E-61
		C3O2	7.818243E-36	1.205734E-35	1.205749E-35	2.959338E-35	1.013372E-34
		C4	3.52818E-84	9.616104E-84	9.616392E-84	9.873741E-83	2.403968E-81
		C5	2.967863E-96	9.387191E-96	9.38751E-96	1.284161E-94	4.633768E-93
		Ca	1.579991E-23	2.0385E-23	2.038519E-23	4.944299E-23	1.664775E-22
		Ca2	7.60464E-49	1.36118E-48	1.361207E-48	7.738439E-48	8.366751E-47
		CaO	4.411649E-22	5.717423E-22	5.717476E-22	1.30793E-21	4.064312E-21
		CO	4.107654E-06	4.4031E-06	4.403111E-06	5.571071E-06	7.690433E-06
		CO2	0.9999938	0.9999934	0.9999934	0.9999916	0.9999885
		O	1.359637E-11	1.53889E-11	1.538897E-11	2.376586E-11	4.311918E-11
		O2	2.05382E-06	2.201542E-06	2.201548E-06	2.785523E-06	3.845195E-06
		O3	2.810557E-19	3.511713E-19	3.511737E-19	5.982265E-19	1.241508E-18
CaCO3(s)	PureSol	mol (formula)	1	1	0	0	0
	CaCO3	Activity	1	1	0.9999987	0.8127774	0.6121512
CaO(s)	PureSol	mol (formula)	0	0	1	1	1
	CaO	Activity	1	1	1	1	1

## 2) 炭酸カルシウムの温度による分解

固体の炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  の 1 モルを入力原料にして計算してみよう。  
系の圧力を 1 気圧に保持し、温度を連続変化させてみよう。

- [1] 周期律表から元素 Ca と C と O を選択
- [2] IdealGas, PureLiq, PureSol 熱力学データファイル 3つを選択、Load
- [3] Calculation ボタン
- [4] 計算指示画面にて、Add Feed ボタン、Species 欄に  $\text{CaCO}_3$  を入力する  
Value 欄に 1 を入力する
- [5] 温度欄に  $1^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  まで  $20^\circ\text{C}$  きざみと入力する

Feed/Activity Conditions			Default Unit: mol (formula)
Phase	Species	Unit	Value
---	$\text{CaCO}_3$	mol	1

Temperature (C)  
1 1000 20

Pressure (bar)  
1.01325

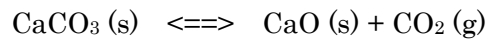
計算結果： ガス種は  $\text{CO}_2$  だけでなく、 $\text{CO}$  や  $\text{O}_2$  を含む 15 個を計算対象にしている。  
温度刻み幅とは別に相転移温度などは自動的に計算してくれる。  
図が表示される。

List タグをクリックすると数値表が表示される。

これより分解温度  $886.8^\circ\text{C}$  を得る。これは前節と同じ結果になる。

$886.8^\circ\text{C}$  にて、

$\text{CaCO}_3$  は、 $\text{CaO}$  固体と  $\text{CO}_2$  を主とするガス相になる。



## 3) 系の圧力を 0.001 bar にした場合はどうなるか？

計算指示： 圧力欄の値を 0.001 にする。

計算結果：

$558.9^\circ\text{C}$  にて、

$\text{CaCO}_3$  は、 $\text{CaO}$  固体と  $\text{CO}_2$  を主とするガス相になる。分解温度が変わった。

Temperature (C)  
1 1000 20

Pressure (bar)  
0.001

4) 1 気圧の場合のエネルギー値を確認してみよう。

金属データブック 改訂 3 版、丸善 (1993) には、25°C、1 気圧における標準生成エンタルピーとエントロピーはそれぞれ

CaCO<sub>3</sub> (s) -1207 kJ/mol 88.7 J/Kmol

CaO (s) -634.3 40

CO<sub>2</sub> (g) -393.5 214

とある。

CaTCalc の持つ熱力学データファイルでは 25°C、1 気圧における標準生成エンタルピーとエントロピーとギブスエネルギーは

CaCO<sub>3</sub> (s) -1206.6 kJ/mol 91.7 J/Kmol -1233.9 kJ/mol

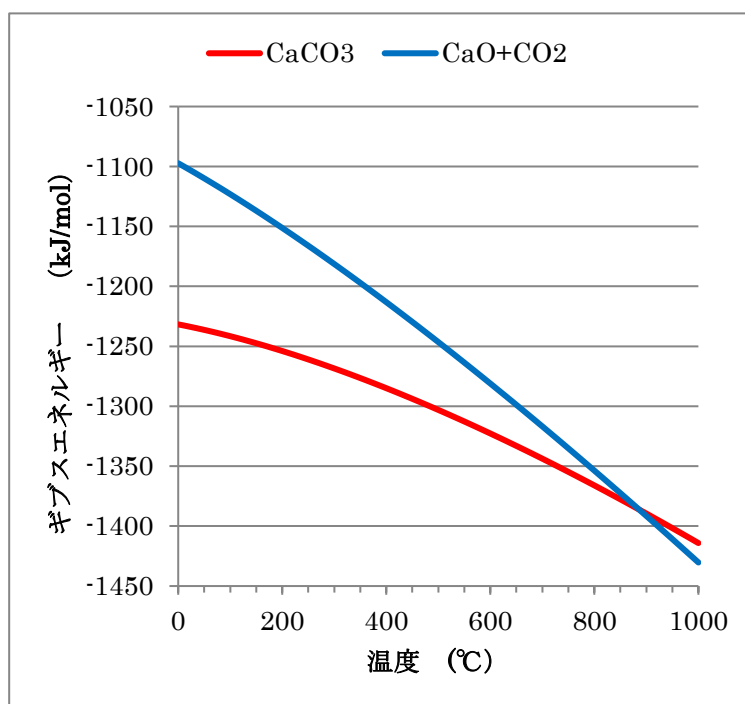
CaO (s) -634.9 38.1 -646.3

CO<sub>2</sub> (g) -393.5 213.8 -457.2

である。

ギブスエネルギーは温度の関数として定義されている。

温度を変えてギブスエネルギー値を比較すると、1 気圧の場合は下図のように 886.8°C にて交差することがわかる。



5) ガス分圧

700°Cにおける値は

$$\Delta G = G(\text{CaO}) + G(\text{CO}_2) - G(\text{CaCO}_3) + RT \ln P$$

$$(-694.7 - 622.2) - (-1343.8)$$

$$26.9 \text{ kJ/mol}$$

$$RT \ln P(\text{CO}_2) = -26900$$

これより平衡する二酸化炭素分圧は 0.036 と求まる。

## 6) 炭酸カルシウムと圧力の関係

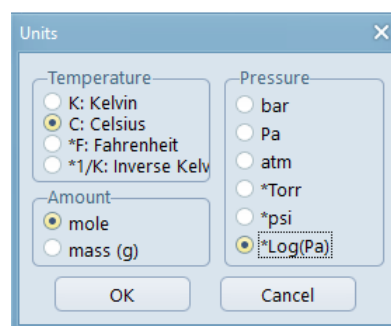
炭酸カルシウムの反応  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

を知らなくても良い。平衡計算では入力原料 (Feed と呼ぶ) だけを指定すればよい。  
反応生成物として何がどれだけ生じるかは計算により求まる。

固体の炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  の 1 モルに対して、系の圧力を変化させ、温度との関係図を作成してみよう。

- [1] 周期律表から元素 Ca と C と O を選択
- [2] IdealGas, PureLiq, PureSol 熱力学データファイル 3つを選択、Load
- [3] Calculation ボタン

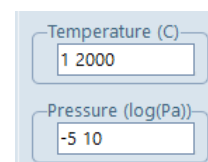
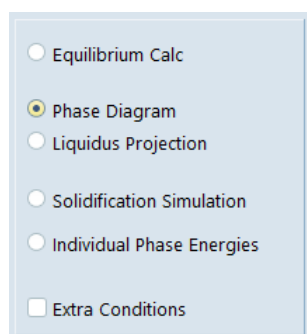
計算指示画面のメニュー Setting から Units を選択  
圧力を軸とする場合は Log(Pa) を選択する



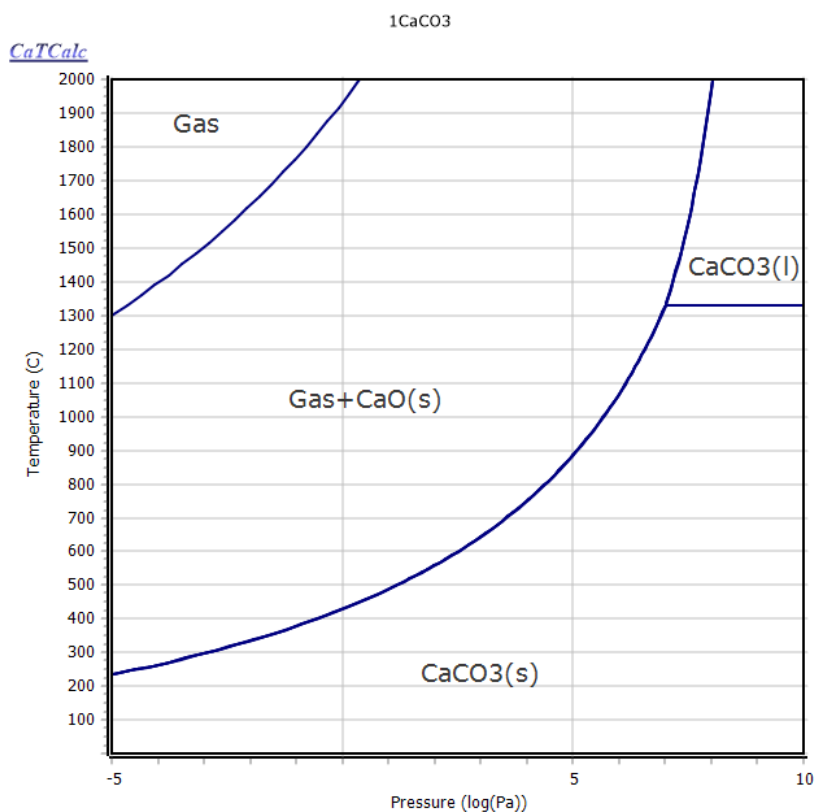
1 気圧は 101325 Pa

- [4] 計算指示画面にて、Add Feed ボタン、Species 欄に  $\text{CaCO}_3$  を入力する  
Value 欄に 1 を入力する
- [5] 温度欄に 1°Cから 2000°Cまでと入力する
- [6] 圧力欄に -5 から 10 までと入力する Pa 単位の log 値
- [7] 画面左下にある計算タイプから Phase Diagram をチェックする

Feed/Activity Conditions			Default Unit: mol (formula)
Phase	Species	Unit	Value
---	$\text{CaCO}_3$	mol	1



計算結果：



ある温度に注目すれば、解離圧 (dissociation pressure) より圧力が低いと酸化カルシウム  $\text{CaO}$  に、圧力が高いと炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  になる。

ある気圧に注目すれば、1気圧は  $101325 \text{ Pa}$  であるから、上図の横軸の 5 の付近である。2) 節で求めた  $886^\circ\text{C}$  になる。

7)

二酸化炭素の分圧に注目すれば、空気中の  $\text{CO}_2$  は  $0.03\%$  であるから  $3 \times 10^{-4} \text{ bar}$  。これは  $30 \text{ Pa}$  であるから上図の横軸の 1 付近である。約  $500^\circ\text{C}$  で  $\text{CaO}$  に分解する。

( $\text{N}_2 = 78.08\%$ ,  $\text{O}_2 = 20.95\%$ ,  $\text{Ar} = 0.93\%$ ,  $\text{CO}_2 = 0.03\%$  )

参考文献

矢澤彬の熱力学問題集、内田老鶴圃、(2011).

改訂 化学熱力学の基礎演習問題、アグネ技術センター、(2002).

以上 (全6枚)