

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。右辺と左辺の置き方で符号が逆転するため、何を左辺に置けば良いのか？」、

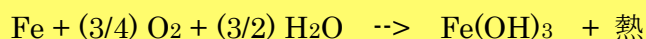
「負値のエンタルピー  $-100$  と  $-200$  の場合、どちらが増えたと言えるのか？」が挙げられる。本書でこれらの疑問を解決していこう。

熱力学計算ソフトウェア CaTCalc SE Basic バージョン 2021 (R2.3.4.1) を利用する。

## 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。



ソフトウェアに標準装備されているデータを用いて、1 気圧、 $25^\circ\text{C}$  における各物質の値を確認すると下表を得る。

表 1  $25^\circ\text{C}$ 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 <sub>2</sub> (gas)	H <sub>2</sub> O (liq)	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G	-8,146	-61,133	-306,683	-863,803	-850,307
H	0	0	-285,830	-832,616	-824,248

Summary		List					
Fe(OH)3		PureSol.adb					
T (C)	P (bar)	G (kJ/mol)	H (kJ/mol)	S (J/molK)	V (L/mol)	Cp (J/molK)	K (/Pa)
25	1.01325	-863.8025	-832.616	104.6	0	101.6712	

CaTCalc			
File Condition Setting Utility			
Data Calculate Fe H O Close			
+ Phases	DataBase	Num	
+ Gas	IdealGas	12	
+ Pure Liquids	PureLiq	6	
+ Pure Solids	PureSol	8	

Solid Phases			
	T1(K)	T2(K)	
+ Fe(OH)2(s)	298.15	1500	
+ Fe(OH)3(s)	298.15	1500	
+ Fe(s)	200	1809	
+ Fe.9470(s)	298.15	1652	
+ Fe2O3(s)	298.15	6000	
+ Fe3O4(s)	200	1870	
+ H2O(s)	200	273.15	
+ FeO(s)	298.15	1650	

Fe(OH)<sub>3</sub> のデータ表示

1-1

表1より

反応前(Reactants)のエンタルピー値  $H = 0 + 0 + 1.5 * (-285830) = -428745$

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、(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。

$\Delta H = \text{右辺} - \text{左辺}$

Summary List

Reaction:  $\text{Fe}(\text{s}) + 3/4 * \text{O}_2(\text{Gas}) + 3/2 * \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$

T (C)	P (bar)	dG (kJ)	dH (kJ)	dS (J/K)	dV (m <sup>3</sup> )	K_eq
25	1.01325	-349.7824	-403.8706	-181.4127	-0.01834905	1.902141E61

CaTCalc

File Condition Setting Utility

Data Calculate H Fe O Close

Phases	DataBase	Num
+ Gas	IdealGas	12
+ Pure Liquids	PureLiq	6
+ Pure Solids	PureSol	8

Liquid Phases	T1(K)	T2(K)
+ Fe(l)	1809	6000
+ Fe0.9470(l)	1652	6000
+ Fe3O4(l)	1870	6000
+ FeO(l)	1650	5000
+ H2O(l)	273.15	600
+ H2O2(l)	272.74	6000

Phase	Species	mole	
Reactants	Fe(s)	Fe	1
	Gas	O2	3/4
	H2O(l)	H2O	3/2
Products	Fe(OH)3(s)	Fe(OH)3	1

Balance Reaction

Temperature (C) 25

Pressure (bar) 1.01325

Calculate Close

Units (C, mol) Click here to see additional information!

Data の reaction calculation 画面

1-2

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Solid})$  が安定という結果になる。

ここで注目したいのは  $\text{Fe(OH)}_3$  ではなく、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  に限定すれば良い。平衡相 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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