

第2章 エンタルピー

§1. エンタルピー (enthalpy)

$$\underline{H \equiv U + PV} \quad (1)$$

[熱容量とエンタルピー]

$$\underline{c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (2)$$

[問1] 定圧熱容量の定義式

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P \quad (A)$$

と、エンタルピーの定義式

$$H \equiv U + PV \quad (B)$$

から、

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (C)$$

となることを示せ。

[エンタルピーの温度による変化]

$$\underline{\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT} \quad (3)$$

[問2] 定圧熱容量は

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (A)$$

で表わされる。この式から、圧力一定で温度が T_1 から T_2 まで変化したとき、エンタルピーの変化 ΔH が

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (B)$$

となることを示せ。

[問3] 25°C 、 1 atm の水素(理想気体) 10 dm^3 を圧力一定の条件で、 1000 K まで加熱した。エンタルピーの変化量を求めよ。水素の定圧モル熱容量は $29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。 《8.348 kJ》

§ 2. 反応熱と内部エネルギー, エンタルピー

[反応による内部エネルギーの変化]

$$\Delta U = q \quad (q: \text{体積一定の下での反応熱}) \quad (4)$$

[問4] 反応により系に取り込まれた熱を q とする。熱力学第1法則

$$dU = dq + dw \quad (A)$$

と, 体積変化による仕事

$$dw = -P dV \quad (B)$$

から, 体積一定の条件下で反応による内部エネルギーの変化は, 次式となることを示せ。

$$\Delta U = q \quad (C)$$

[反応によるエンタルピーの変化]

$$\Delta H = q + \Delta(PV) \quad (q: \text{体積一定の下での反応熱}) \quad (5)$$

$$\Delta H = q \quad (q: \text{圧力一定の下での反応熱}) \quad (6)$$

[問5] (a) 反応により系に取り込まれた熱を q とする。熱力学第1法則, 体積変化による仕事の式, エンタルピーの定義から, 体積一定の条件下で反応によるエンタルピーの変化は, 次式となることを示せ。

$$\Delta H = q + \Delta(PV) \quad (A)$$

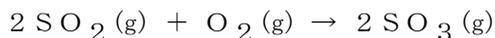
となることを示せ。

(b) 圧力一定の条件下で反応によるエンタルピーの変化は,

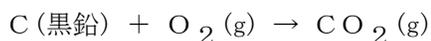
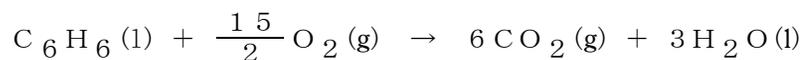
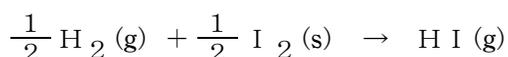
$$\Delta H = q \quad (B)$$

となることを示せ。

[問6] 二酸化硫黄の酸化反応

をボンベ中(体積一定)で行ったところ, 25°C で 194.060 kJ の熱が発生した。この反応の内部エネルギー, およびエンタルピーの変化を求めよ。ただし, 「(g)」は気体状態を表わし, 理想気体とする。《 -194.060 kJ , -196.539 kJ 》

[問7] 炭素(黒鉛)が燃えるときの化学反応

をボンベ中(体積一定)でおこなったとき, その発熱量は, 25°C で, 炭素(黒鉛) 1モルあたり, 393.5 kJ であった。この反応のエンタルピー変化を求めよ。ただし, 黒鉛の体積は無視する。《 -393.5 kJ 》[問8] ベンゼン(C_6H_6)の燃焼反応の発熱量は, ボンベ中(体積一定), 25°C で, ベンゼン(液体)の1モルにつき, 3263.6 kJ である。このベンゼン燃焼反応のエンタルピー変化を求めよ。ただし, 「(l)」は液体状態を表わす。なお, 液体状態の物質の体積は無視する。《 -3267.3 kJ 》[[問9] 水素(気体)とヨウ素(I_2 , 固体)が反応して, ヨウ化水素(HI , 気体)が生成する。一定体積下, 25°C で, 生成したヨウ化水素(気体) 1モルあたり, 24.7 kJ の熱を吸収した。この反応のエンタルピー変化を求めよ。ただし, 「(s)」は固体状態を表わし, この状態の体積は無視する。《 25.9 kJ 》

§ 3. 標準生成エンタルピー

[25°Cでの標準生成エンタルピー]

$$\Delta H_{f,298}^0 \quad (7)$$

[補足1] 25°C(298.15K), 1 atmで, 各元素の「安定な単体(水素, 酸素, 窒素などであれば気体, 炭素は黒鉛, 硫黄は斜方硫黄, リンは黄リン, ヨウ素はI₂の固体など, すべての元素について決める)」と, 水溶液中の「単位濃度の水素イオン」について, それぞれのエンタルピーを便宜的に"零"と定義することにする。

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2, \text{気体}) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{S}, \text{斜方硫黄}) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2, \text{気体}) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{P}, \text{黄リン}) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{N}_2, \text{気体}) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{I}, \text{固体のI}_2) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}, \text{黒鉛}) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}^+, \text{水溶液}) \equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$$

など, すべての元素について, $\Delta H_{f,298}^0$ (安定な単体) $\equiv 0 \text{ k J mol}^{-1}$

例えば, 25°C, 1 atmで, 1 molの水素(気体)と0.5 molの酸素(気体)が反応して, 1 molの水(液体)が生成した。このとき, 系のエンタルピーが285.840 k J減少したとする。ここで, 水素(気体)との酸素(気体)の上で定義したエンタルピーは共に"零"であることを考慮すると, 水(液体)1 molが持っているエンタルピーは, -285.840 k J となる。

このエンタルピーのことを, 「標準生成エンタルピー」と呼び, 25°Cでの値を $\Delta H_{f,298}^0$ で表わす。

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{水}, \text{液体}) = -285.840 \text{ k J mol}^{-1}$$

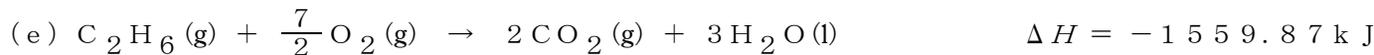
同様に, 25°C, 1 atmで, 1 molの炭素(黒鉛)と1 molの酸素(気体)が反応して, 1 molの二酸化炭素(CO₂, 気体)が生成した。このとき, 系のエンタルピーが393.513 k J減少したとする。ここで, 炭素(黒鉛)との酸素(気体)のエンタルピーは共に"零"であるから, 二酸化炭素(気体)1 molが持っているエンタルピーは, -393.513 k J となる。

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{二酸化炭素}, \text{気体}) = -393.513 \text{ k J mol}^{-1}$$

[補足2] 標準(記号では上付き添字"o")とは, "1 atm"での熱力学量であることを, 『f』は「formation, 生成」を表わす。

[問10] 25°Cでの反応のエンタルピーの変化 ΔH を下に示す。これらの値から, H₂O(l), CO₂(g), CO(g), C(ダイヤモンド), C₂H₆(g), Al₂O₃(s), HCl(g), OH⁻(aq), HCl(aq), Cl⁻(aq) について, 25°Cにおけるそれらの物質の標準生成エンタルピーを求めよ。

[注: (g)は気体, (l)は液体, (s)は固体, (aq)は水溶液中の状態を表す。]



《-285.84 k J mol⁻¹, -393.51 k J mol⁻¹, -110.52 k J mol⁻¹, 1.90 k J mol⁻¹,
-84.67 k J mol⁻¹, -1669.8 k J mol⁻¹, -92.31 k J mol⁻¹, -229.94 k J mol⁻¹,
-167.46 k J mol⁻¹, -167.46 k J mol⁻¹》

[温度 T での標準生成エンタルピー]

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298.15}^T c_p dT \quad (8)$$

[問11] 25°C での標準生成エンタルピーをもとにして、温度 T での標準生成エンタルピーは、

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \Delta H(\text{温度 } 25^\circ\text{C} \text{ から } T \text{ までの定圧変化})$$

で求まるから、次式となることを示せ。

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298.15}^T c_p dT$$

[問12] $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の 25°C での標準生成エンタルピーは $-241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の 1000 K での標準生成エンタルピーを求めよ。

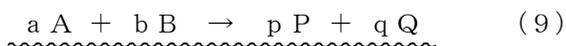
$$c_p(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.36 + 1.70 \times 10^{-3} T$$

$$c_p(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 27.01 + 8.18 \times 10^{-3} T$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 30.42 + 10.36 \times 10^{-3} T$$

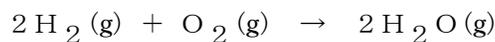
《 $20.679 \text{ kJ mol}^{-1}$, $22.683 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-215.760 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

§ 4. 標準反応エンタルピー



$$\Delta H_r^0 = p\Delta H_{f,T}^0(\text{P}) + q\Delta H_{f,T}^0(\text{Q}) - \{ a\Delta H_{f,T}^0(\text{A}) + b\Delta H_{f,T}^0(\text{B}) \} \quad (10)$$

[問13] つぎの反応



について、

(a) 25°C での標準反応エンタルピー(b) 1000 K での標準反応エンタルピー

を求めよ。

ただし、 25°C での $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成エンタルピーは $-241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また、 1000 K での $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成エンタルピーは、それぞれ、 $20.679 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $22.683 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-215.760 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。《 -483.66 kJ , -495.56 kJ 》