

111 エンタルピー

【エンタルピー (enthalpy)】

$$\underline{H \equiv U + PV} \quad (3.1)$$

[熱容量とエンタルピー]

$$\underline{c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (3.2)$$

[問 3.1] 定圧熱容量の定義式 (2.3) から、圧力一定の下で上式 (3.2) となることを導き出せ。

[エンタルピーの温度による変化]

$$\underline{\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT} \quad (3.3)$$

[問 3.2] 定圧熱容量を与える式 (3.2) から、上式 (3.3) を導き出せ。

[問 3.3] 25 °C , 1 atm の水素 (理想気体) 10 dm³ を圧力一定の条件で、1000 K まで加熱した。エンタルピーの温度による変化量を求めよ。水素の定圧モル熱容量は 29.1 J K⁻¹ mol⁻¹ である。 《8.348 kJ》

【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]

$$\underline{\Delta U = q} \quad (q : \text{体積一定の下での反応熱}) \quad (3.4)$$

[反応によるエンタルピーの変化]

$$\underline{\Delta H = q} \quad (q : \text{圧力一定の下での反応熱}) \quad (3.5)$$

[問 3.4] 体積一定条件下での内部エネルギーの変化を与える式 (3.4) を、内部エネルギーを与える式 (2.7) を出発点にして、また、圧力一定条件下でのエンタルピーの変化を与える式 (3.5) を、エンタルピーを与える定義式 (3.1) を出発点にして、それぞれ導き出せ。

[問 3.5] 2 SO₂(g) + O₂(g) → 2 SO₃(g) の反応をボンベ中 (体積一定) で行ったところ、25 °C で 194.060 kJ の熱が発生した。この反応での内部エネルギー、およびエンタルピーの変化を求めよ。気体は理想気体とする。 《-194.060 kJ, -196.539 kJ》

【標準生成エンタルピー】

[25 °C での標準生成エンタルピー]

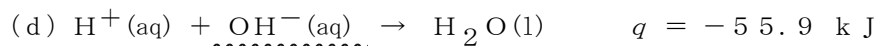
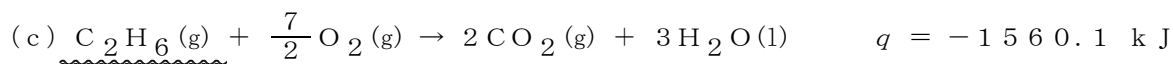
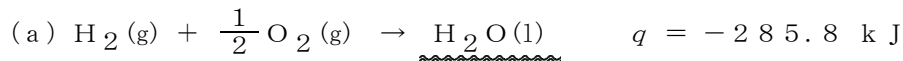
$$\underline{\Delta H_{f,298}^{\circ}}$$

基準: 25 °C , 1 atm , 安定な単体 (および水溶液中のイオンとして H⁺)

[注1] 標準とは, "1 atm"での熱力学量であることを表す(記号としては, 上付き添字"o"を付す)。

[問3・6] 次の反応から, で示した化合物の 25 °C における標準生成エンタルピーを求めよ。ただし, 反応熱 q は 25 °C で, 圧力一定 (1 atm) のときの値である。

[g : 気体, l : 液体, s : 固体, aq : 水溶液]



《-285.8 kJ mol⁻¹, -393.5 kJ mol⁻¹, -84.3 kJ mol⁻¹,
-229.9 kJ mol⁻¹》

[温度 T での標準生成エンタルピー]

$$\Delta H_{\text{f}, T}^{\circ} = \Delta H_{\text{f}, 298}^{\circ} + \int_{298.15}^T c_p \, dT \quad (3.6)$$

[問3・7] H₂O(g) の 25 °C での標準生成エンタルピーは -241.83 kJ mol⁻¹ である。

H₂(g), O₂(g), H₂O(g) の 1000 K での標準生成エンタルピーを求めよ。

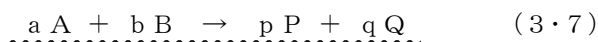
$$c_p(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 28.36 + 1.70 \times 10^{-3} T$$

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

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

《20.679 kJ mol⁻¹, 22.683 kJ mol⁻¹, -215.760 kJ mol⁻¹》

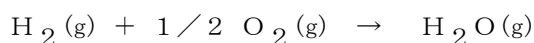
【標準反応エンタルピー】



$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = p \Delta H_{\text{f}, T}^{\circ}(\text{P}) + q \Delta H_{\text{f}, T}^{\circ}(\text{Q})$$

$$- \{ a \Delta H_{\text{f}, T}^{\circ}(\text{A}) + b \Delta H_{\text{f}, T}^{\circ}(\text{B}) \} \quad (3.8)$$

[問3・8] 1000 K での標準反応エンタルピーを求めよ。ただし, H₂(g), O₂(g), H₂O(g) の 1000 K での標準生成エンタルピーは, 20.679 kJ mol⁻¹, 22.683 kJ mol⁻¹, -215.760 kJ mol⁻¹ である。



《-247.781 kJ》