

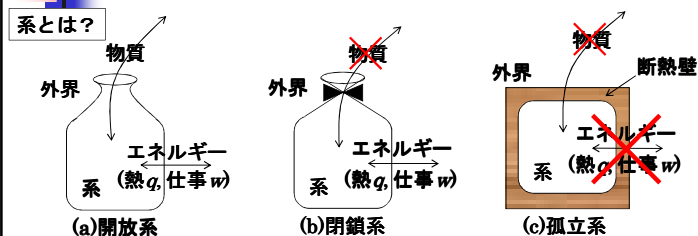


反応物理化学I

マッカーリ・サイモン物理化学(下)

19章 熱力学と第一法則

19.1 ふつうの形の仕事は、圧力-体積仕事である



熱(q): 系と外界との間の温度差に起因するエネルギー移動

外界に熱が逃げる場合 負
外界から熱が加わる場合 正

仕事(w): 系と外界の間の不均衡な力に起因する両者間のエネルギー移動

系が膨張する場合 負 (系が外界に仕事をする)
系が収縮する場合 正 (系が外界から仕事をされる)

仕事の概念

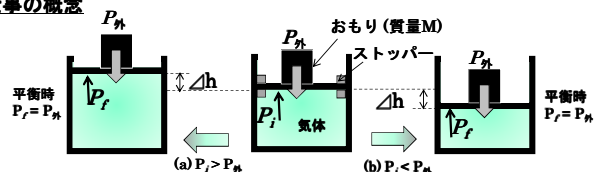


図19・1 P_i, P_f : 系の最初の圧力と最後(平衡時)の圧力
 $P_{\text{外}}$: 下界からの圧力(系の容積変化に影響せず一定)

(a) 膨張の場合 系のした仕事 $w = -Mgh$

系を視点とすると
系がした仕事はエネルギーロスのためマイナス

Mg を面積 A で割り、 h に A をかけると

$$w = -\frac{Mg}{A} \cdot Ah = -P_{\text{外}} \Delta V \quad (19 \cdot 1)$$

系にかかる外部圧力
系の体積変化

(a) 膨張の場合
 $\Delta V > 0$ より $w < 0$
(b) 収縮の場合
 $\Delta V < 0$ より $w > 0$

$$P_{\text{外}} \text{が変化するとき} \quad w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{外}} dV \quad (19 \cdot 2)$$

V_i, V_f : 初めと終わりの体積, $P_{\text{外}}$: 下界からの圧力で V の関数

$$P_{\text{外}} \text{が一定のとき} \quad w = -P_{\text{外}}(V_f - V_i) = -P_{\text{外}} \Delta V \quad (19 \cdot 1)$$

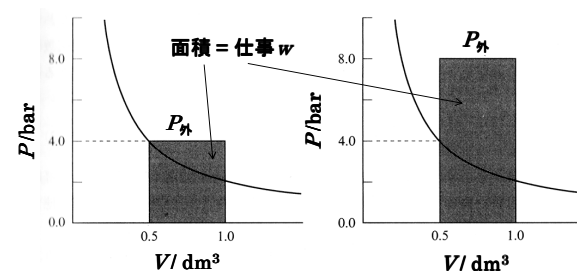
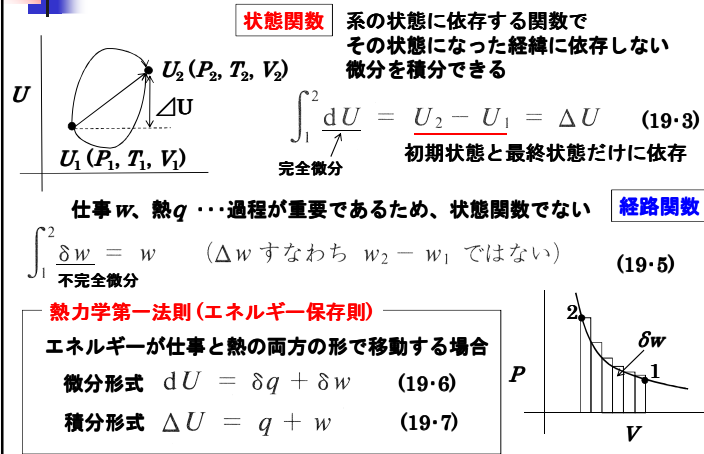


図19・2 体積変化が同じでも
 $P_{\text{外}}$ の大きさにより仕事の量は変わる

19・2 仕事と熱は状態関数ではないが、エネルギーは状態関数である
19・3 熱力学第一法則によるとエネルギーは状態関数である

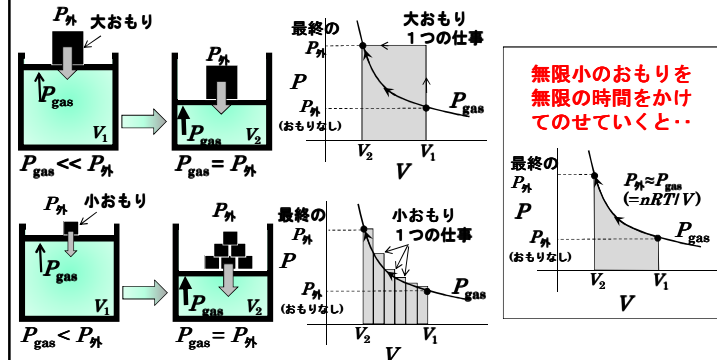


最小仕事と最大仕事 可逆過程

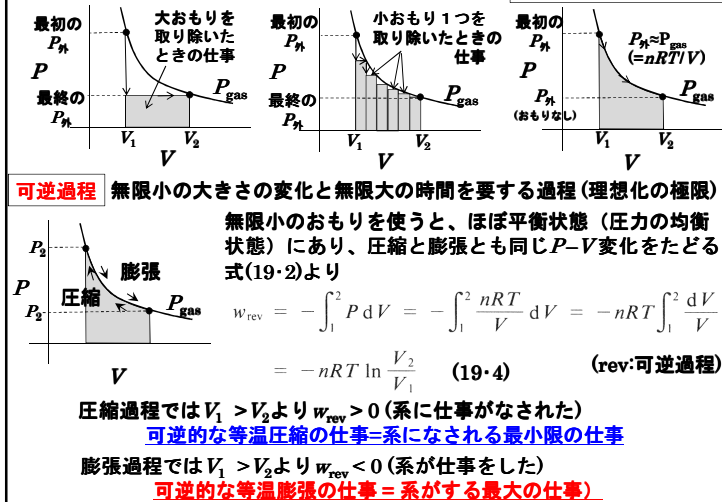
系の体積 V_1 から $V_2 (V_1 > V_2)$ へ系が圧縮 (仕事) される場合

$$w = - \int_1^2 P_{\text{外}} dV \quad (19.2)$$

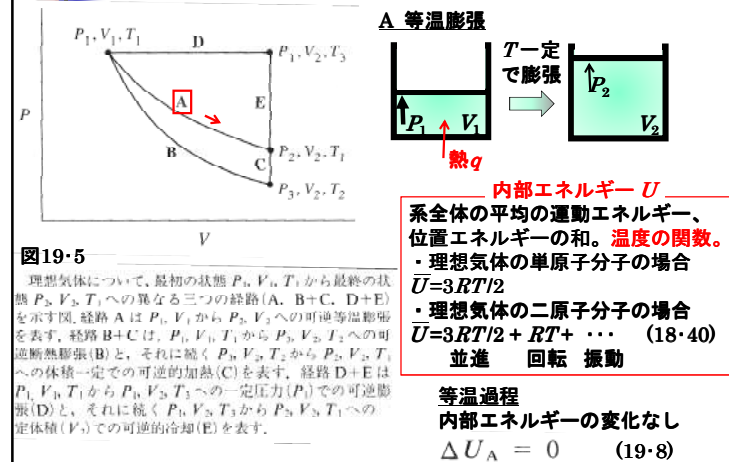
無限小のおもりを使って $P_{\text{外}}$ を少しずつ変化させ圧縮すると最小の仕事がなされる



膨張過程の場合



19・4 断熱過程はエネルギーが熱として移動しない過程である



したがって、 $\Delta U = \delta q + \delta w$ より、 $\delta w_{\text{rev}, A} = -\delta q_{\text{rev}, A}$

加えられた熱 q がすべて仕事に変換される

また、可逆過程のため式(19.4)より

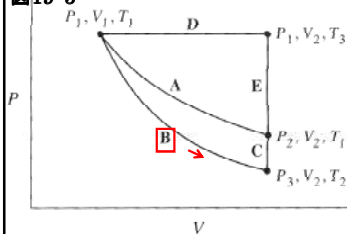
$$\delta w_{\text{rev}, A} = -\delta q_{\text{rev}, A} = -\frac{RT_1}{V} dV \quad (19.9)$$

すなわち

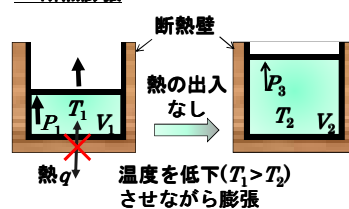
$$w_{\text{rev}, A} = -q_{\text{rev}, A} = -RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (19.10)$$

$V_2 > V_1$ より、 $\delta w_{\text{rev}, A} < 0$, $\delta q_{\text{rev}, A} > 0$

図19.5



B 断熱膨張



したがって、 $\left(\begin{matrix} dU_B = \delta q_{\text{rev}, B} + \delta w_{\text{rev}, B} \\ \delta q_{\text{rev}, B} = 0 \text{ (熱の出入りなし)} \end{matrix} \right)$ より $dU_B = \delta w_{\text{rev}, B}$ (19.11)

断熱膨張する場合、内部エネルギーを消費
(温度低下)して仕事をする

T_1 から T_2 までの変化における内部エネルギー変化

$$\text{式(17.25)より} \quad C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V}$$

C_V : 定容熱容量

体積(仕事)および分子数の変化なしで系の温度を1℃上げるのに必要な熱量

・理想気体の単原子分子の場合 $C_V = 3R/2$ (17.26)

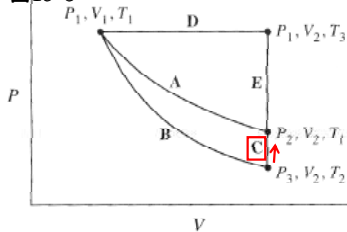
・理想気体の二原子分子の場合 $C_V = 5R/2 + \dots$ (17.27)

したがって、断熱膨張の ΔU は、 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$

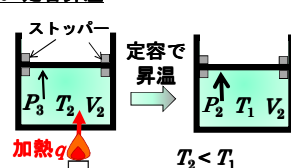
すなわち

$$w_{\text{rev}, B} = \Delta U_B = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT \quad (19.13)$$

図19.5



C 定容昇温



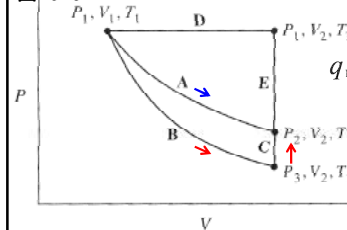
$$\Delta V = 0 \rightarrow w = -P \Delta V = 0$$

したがって、 $\left(\begin{matrix} dU_C = \delta q_{\text{rev}, C} + \delta w_{\text{rev}, C} \\ \delta w_{\text{rev}, C} = 0 \end{matrix} \right)$ より $dU_C = \delta q_{\text{rev}, C}$

$$q_{\text{rev}, C} = \Delta U_C = \int_{T_2}^{T_1} C_V(T) dT \quad (19.14)$$

定容昇温過程では、加えた熱はすべて内部エネルギーとして保存される

図19.5



したがって、経路B+C全体では

$$\begin{aligned} q_{\text{rev}, B+C} &= q_{\text{rev}, B} + q_{\text{rev}, C} \\ &= 0 + \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT \\ &= \int_{T_2}^{T_1} C_V(T) dT \quad (19.15) \end{aligned}$$

$$w_{\text{rev}, B+C} = w_{\text{rev}, B} + \underbrace{w_{\text{rev}, C}}_{=0} = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT + 0 = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT \quad (19.16)$$

$$\Delta U_{B+C} = \Delta U_B + \Delta U_C = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT + \int_{T_2}^{T_1} C_V(T) dT = 0$$

すなわち、 $\Delta U_A = \Delta U_{B+C}$

経路が変わっても U は状態関数であるため、最初と最後が同じなら ΔU も同じ。

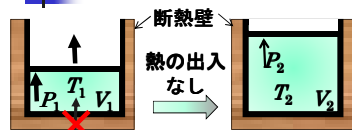
ただし、

$$w_{\text{rev}, A} \neq w_{\text{rev}, B+C}$$

$$q_{\text{rev}, A} \neq q_{\text{rev}, B+C}$$

仕事も熱も経路関数であるため、経路が違えば同じにはならない。

19・5 可逆断熱膨張においては気体の温度が下がる



断熱膨張
熱の出入なし
温度を低下($T_1 > T_2$)
させながら膨張

断熱膨張

系(気体)がした仕事は、
内部エネルギーの減少(温度低下)
によって支払われている

断熱膨張による気体の温度低下は、
可逆過程で最大
(系の仕事量が最大になるため)

断熱膨張の場合、式(19・11)より $dU = \delta w = dw$
ただし、 $dU = n\bar{C}_V(T) dT$ (19・13), $dw = -P\Delta V = -(nRT/V) dV$

したがって、 $n\bar{C}_V(T) dT = -\frac{nRT}{V} dV$ (19・17)

両辺を nT で割り、積分($T_1 \rightarrow T_2$, $V_1 \rightarrow V_2$ まで)すると

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_V(T)}{T} dT = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (19 \cdot 18)$$

単原子分子の場合、 $\bar{C}_V = 3R/2$ より、(19・18)式は

$$\frac{3R}{2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{3R}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

したがって $\frac{3}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{単原子分子の理想気体}) \quad (19 \cdot 19)$$

可逆的断熱膨張の場合、 $V_2 > V_1$ であるため、 $T_2 < T_1$ (温度低下)

式(19・19)に $T = PV/nR$ を代入すると $\left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2}$

両辺を(2/3)乗し、移項すると

$$P_1 V_1^{5/3} = P_2 V_2^{5/3} \quad (\text{単原子分子の理想気体}) \quad (19 \cdot 20)$$

ボイルの法則 $P_1 V_1 = P_2 V_2$ (T 一定)と比較せよ

例題19・5 アルゴンの可逆断熱膨張の最終温度

例題 19・6 二原子分子の理想気体について式(19・19)と式(19・20)に対応する式を導け。その際、熱容量に対する振動の寄与を無視できるような温度であると仮定せよ。

解答: $\bar{C}_{V, \text{vib}} \approx 0$ と仮定すると、式(18・41)から $\bar{C}_V = 5R/2$ を得る。二原子分子の理想気体の式(19・17)は、

$$\frac{5R}{2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{5R}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

すなわち

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{5/2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{二原子分子の理想気体})$$

となる。この式に $T = PV/nR$ を代入すると、

$$\left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right)^{5/2} = \frac{V_1}{V_2}$$

したがって

$$P_1 V_1^{7/5} = P_2 V_2^{7/5} \quad (\text{二原子分子の理想気体})$$

19・7 P - V 仕事だけを含む定圧過程においては、エンタルピー変化は、熱の形で移動したエネルギーに等しい

$$\text{可逆過程の場合} \quad \Delta U = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (19 \cdot 28)$$

$$1) \text{ 定容}(V_1 = V_2) \text{過程の場合} \quad w = 0 \rightarrow \Delta U = q_V \quad (19 \cdot 29)$$

熱量測定から ΔU が求められる (q_V : 定容過程における熱量)

$$2) \text{ 定圧過程の場合} \quad \Delta U \neq q_P \quad (q_P: \text{定圧過程における熱量})$$

$$q_P = \Delta U + P_{\text{外}} \int_{V_1}^{V_2} dV = \Delta U + P \Delta V \quad (19 \cdot 30)$$

新しい状態関数

H (エンタルピー)を導入

$$\begin{cases} H = U + PV & (19 \cdot 31) \\ \Delta H = \Delta U + P \Delta V & (19 \cdot 32) \\ q_P = \Delta H & (19 \cdot 33) \end{cases}$$

定容過程での U が演じるのと同じ役割を、 H は定圧過程で演じる。

熱量測定 $\rightarrow \Delta H, \Delta U$ 算出

ほとんど化学反応は、定圧で起こるため、 H は、実用的な関数

定圧過程の ΔU の計算例 1 ー氷の融解(0℃、1 atm)の場合ー

氷の融解熱 $\Delta \bar{H} = q_p = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

1 molあたりのエンタルピー変化

氷のモル体積 $\bar{V}_s = 0.0196 \text{ L mol}^{-1}$,

水のモル体積 $\bar{V}_l = 0.0180 \text{ L mol}^{-1}$ とすると、式(19・33)より

$$\Delta \bar{U} = \Delta \bar{H} - P \Delta \bar{V}$$

$$= 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} - (1 \text{ atm}) (0.0180 \text{ L mol}^{-1} - 0.0196 \text{ L mol}^{-1})$$

$$= 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} - (1.60 \times 10^{-3} \text{ L atm mol}^{-1}) \left(\frac{8.314 \text{ J}}{0.08206 \text{ L atm}} \right) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right)$$

$$\approx 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

気体定数を利用した
L atm \rightarrow Jへの単位変換

$\Delta \bar{V}$ がかなり小さいため、 $P \Delta \bar{V}$ (仕事) が無視できるくらい小さい
 $\rightarrow \Delta \bar{H} \approx \Delta \bar{U}$

定圧過程の ΔU の計算例 2 ー水の蒸発(100℃、1 atm)の場合ー

水の蒸発熱 $\Delta \bar{H} = q_p = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

水蒸気の $\bar{V}_g = 30.6 \text{ L mol}^{-1}$, 水の $\bar{V}_l = 0.0180 \text{ L mol}^{-1}$ とすると、

$$\Delta \bar{V} = 30.6 \text{ L mol}^{-1} - 0.0180 \text{ L mol}^{-1} = 30.6 \text{ L mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{U} = \Delta \bar{H} - P \Delta \bar{V}$$

$$= 40.7 \text{ kJ mol}^{-1} - (1 \text{ atm}) (30.6 \text{ L mol}^{-1}) \left(\frac{8.314 \text{ J}}{0.08206 \text{ L atm}} \right)$$

$$= 37.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta \bar{V}$ が大きいので、 $P \Delta \bar{V}$ (仕事) が大きくなり、 $\Delta \bar{H} \neq \Delta \bar{U}$

蒸発熱 40.7 kJ mol^{-1} のうち、 **37.6 kJ mol^{-1} が水分子を液体状態にとどめている分子間力(水素結合)に打ち勝つために使われている。残りの 3.1 kJ mol^{-1} は、大気圧に抗って系の体積を増大させるための仕事に使われる。**

理想気体を含む反応や過程の場合 $\Delta H = \Delta U + \frac{RT \Delta n_{\text{gas}}}{(= P \Delta \bar{V})}$ (19・34)

ただし、 $\Delta n_{\text{gas}} = (\text{気体生成物のモル数}) - (\text{気体反応物のモル数})$

例題 19・7 つぎの反応の 298 K、1.00 bar における ΔH の値は -572 kJ である。
 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ この反応の ΔU を計算せよ。

解答: 反応は 1.00 bar の定圧で行われるので、 $\Delta H = q_p = -572 \text{ kJ}$ である。
 ΔU を計算するためには、まず ΔV を計算しなければならない。はじめは 298 K、1.00 bar で 3 mol の気体がある。したがって、

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(3 \text{ mol}) (0.08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{1.00 \text{ bar}} = 74.3 \text{ L}$$

となる。反応後は、体積が約 36 mL の液体の水が 2 mol になる。この体積は 74.3 L に比べると無視できるので、 $\Delta V = -74.3 \text{ L}$ となり、

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V$$

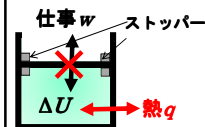
$$= -572 \text{ kJ} + (1.00 \text{ bar}) (74.3 \text{ L}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{10 \text{ bar L}} \right) = -572 \text{ kJ} + 7.43 \text{ kJ}$$

$$= -565 \text{ kJ}$$

となる。この場合の ΔH と ΔU との数値の違いは約 1% である。

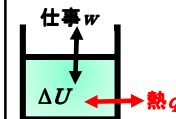
19・8 熱容量は、経路関数である

熱容量: 物質の温度を微量上昇させるのに必要な熱エネルギーを温度上昇で割ったもの。示量変数であり、経路関数。



定容の場合 $\Delta U = q_v$ のため

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \approx \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{q_v}{\Delta T} \quad (19 \cdot 35)$$



定圧の場合 $\Delta H = q_p$ のため

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{q_p}{\Delta T} \quad (19 \cdot 36)$$

定圧過程では、温度上昇以外に、仕事も同時に起こる($\Delta H = \Delta U + w$)ので

$$C_p > C_v$$

C_p と C_v の関係

理想気体であれば、 $PV = nRT$ より、

$$H = U + nRT \quad (\text{理想気体}) \quad (19\cdot37)$$

U も H も温度の関数であるため、 T で微分すると

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \quad (19\cdot38)$$

$$\left(\begin{array}{l} \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \\ \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v \end{array} \right) \quad \text{であるため、式(19\cdot38)は、}$$

$$C_p - C_v = nR \quad (\text{理想気体}) \quad (19\cdot39)$$

単原子分子理想気体ならば、 $\overline{C_v} = 3R/2$

二原子分子理想気体ならば、 $\overline{C_v} \approx 5R/2$

非直線形多原子分子理想気体ならば、 $\overline{C_v} \approx 3R$

固体と液体の場合、体積変化が小さく仕事量が小さいため、 C_p と C_v の差は小さい。

19・9 熱容量データと転移熱から相対エンタルピーを決定できる

2つの温度の間で相転移のない物質のエンタルピー変化は、式(19・36)をすることにより

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (19\cdot40)$$

$$T_1 = 0 \text{ K} \text{ とすると } H(T) - H(0) = \int_0^T C_p(T') dT' \quad (19\cdot41)$$

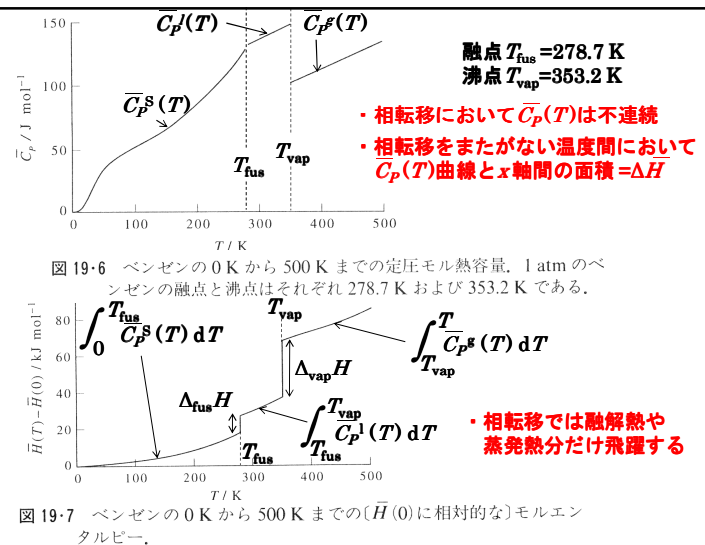
相転移がある場合、例えば0 Kの固体が T_{fus} (fus: fusion (融解))で融解し、 T Kの液体まで変化するときは、

$$H(T) - H(0) = \int_0^{T_{\text{fus}}} C_p^s(T) dT + \Delta_{\text{fus}} H + \int_{T_{\text{fus}}}^T C_p^l(T') dT' \quad (19\cdot42)$$

融解時のエンタルピー変化 (融解熱)

$$\Delta_{\text{fus}} H = H^l(T_{\text{fus}}) - H^s(T_{\text{fus}})$$

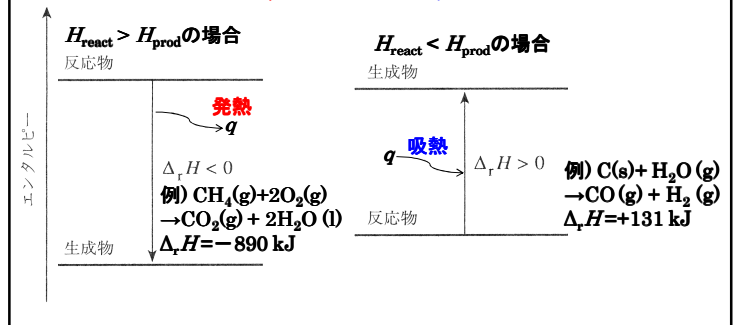
ただし、 $C_p^s(T)$ 、 $C_p^l(T)$ は、それぞれ固体と液体の熱容量
 $H^s(T_{\text{fus}})$ 、 $H^l(T_{\text{fus}})$ は、 T_{fus} における固体と液体のエンタルピー



19・10 化学方程式のエンタルピー変化には加性がある

ほとんどの化学反応は定圧で起こるため、化学反応におけるエンタルピー変化 $\Delta_r H$ (r: reaction(反応))は熱力学において重要

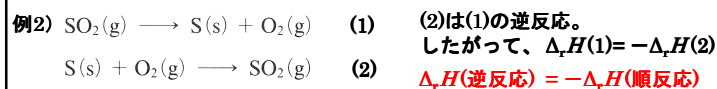
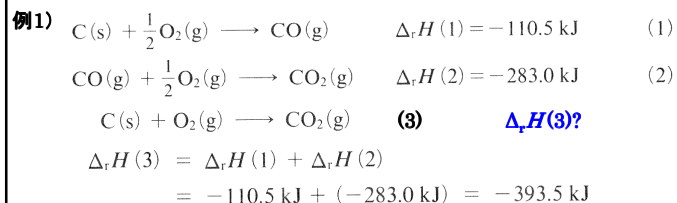
$$\Delta_r H = \frac{H_{\text{prod}}}{\text{生成物の全エンタルピー}} - \frac{H_{\text{react}}}{\text{反応物の全エンタルピー}} \quad (19\cdot43)$$



化学反応におけるエンタルピー変化 $\Delta_r H$ の加成性 (ヘスの法則)

H は状態関数

反応経路が違ってても最初の状態と最後の状態が同じであれば $\Delta_r H$ は同じ



例3)



このときの $\Delta_r H(3)$ を求めよ。

式(2)に式(1)の逆反応を加えると



したがって、 $\Delta_r H(4) = \Delta_r H(2) - \Delta_r H(1)$
 $= -887 \text{ kJ} + 640 \text{ kJ} = -247 \text{ kJ}$

ゆえに $\Delta_r H(3) = \frac{1}{2} \Delta_r H(4) = \frac{-247 \text{ kJ}}{2} = -124 \text{ kJ}$

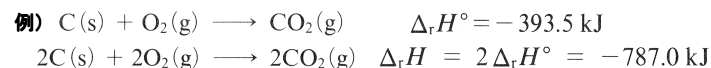
参考) n ブタンから i ブタンへの変換の $\Delta_r H$ (例題19・9)

19・11 反応熱は生成熱の表から計算できる

標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$

$^\circ$: すべての反応物と生成物が標準状態 (1mol, 25°C, 1bar)にあることを示す

標準状態のとき、ある試薬1molが反応に関与する場合のエンタルピー変化



標準モル生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$

f: 生成(formation)の意。

分子を構成する元素の単体からある分子1molを生成させる場合の標準反応エンタルピー

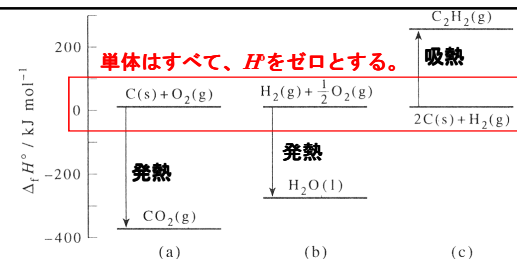
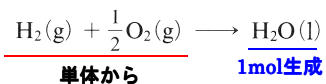
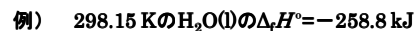


図 19-9 $CO_2(g)$, $H_2O(l)$, $C_2H_2(g)$ のそれぞれの構成単体からの生成のときの標準エンタルピー変化。これは、1 bar, 問題にする温度で単体が安定形にある場合に $\Delta_f H^\circ = 0$ とする約束に基づいている。

化合物をその構成元素単体から直接合成できない場合でも $\Delta_f H^\circ$ 算出可能

表19・2 25°C, 1barの $\Delta_f H^\circ$ 参考

注) Cの場合 $\left[\begin{array}{l} \text{グラファイト} \quad \Delta_f H^\circ = 0 \text{ kJ/mol} \\ \text{ダイヤモンド} \quad \Delta_f H^\circ = +1.897 \text{ kJ/mol} \end{array} \right.$
 Br_2 の場合 気体 $\Delta_f H^\circ = +30.907 \text{ kJ/mol}$, 液体 $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$
 I_2 の場合 気体 $\Delta_f H^\circ = +62.438 \text{ kJ/mol}$, 液体 $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$
 標準状態 (25°C, 1bar) において、自然に存在する単体が $\Delta_f H^\circ = 0$

計算例) アセチレンの $\Delta_f H^\circ$ の算出

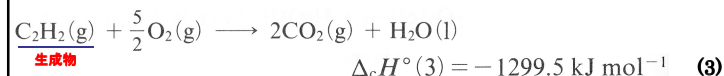
c: 燃焼(combustion)の意味



原料の単体



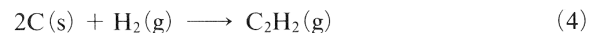
原料の単体



生成物

単体からのアセチレンの生成反応(4)の $\Delta_f H^\circ$ を求める。

式(1)に2を掛け、式(3)を反転し、その結果を式(2)に加えると、



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(4) &= 2\Delta_c H^\circ(1) + \Delta_c H^\circ(2) - \Delta_c H^\circ(3) \\ &= (2)(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1299.5 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= +226.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

例題 19・11 表 19・2 を用いて、25 °C における臭素のモル蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ を求めよ。

解答: 1 モルの臭素の蒸発を表す化学方程式は、 $\text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{g})$

表 19・2 より、 Br_2 の気体では、 $\Delta_f H^\circ [\text{Br}(\text{g})] = +30.907 \text{ kJ/mol}$ 、

液体では $\Delta_f H^\circ [\text{Br}(\text{l})] = 0 \text{ kJ/mol}$

$$\begin{aligned} \text{したがって、} \Delta_{\text{vap}} H^\circ &= \Delta_f H^\circ [\text{Br}_2(\text{g})] - \Delta_f H^\circ [\text{Br}_2(\text{l})] \\ &= 30.907 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

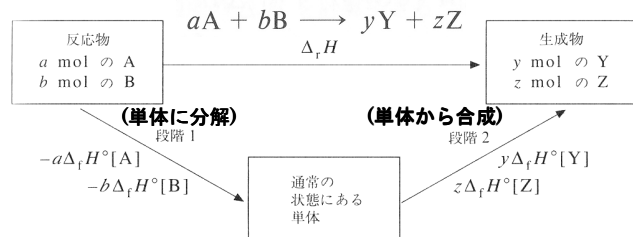
ただし、この値は、標準状態 (25 °C, 1 bar) における

臭素の蒸発エンタルピーであり、臭素の通常沸点 (58.8 °C) のものではない。

標準状態 (25 °C, 1 bar) 以外におけるエンタルピー変化の計算は、

式(19・53)のような補正が必要。

標準モル生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ からの反応エンタルピー $\Delta_r H$ の算出



$$\text{第1段階の} \Delta_r H(1) \quad \Delta_r H(1) = -a\Delta_f H^\circ[A] - b\Delta_f H^\circ[B]$$

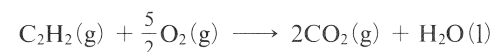
化合物A,Bを単体へ分解するため、逆反応となり負

$$\text{第2段階の} \Delta_r H(2) \quad \Delta_r H(2) = y\Delta_f H^\circ[Y] + z\Delta_f H^\circ[Z]$$

したがって、 $\Delta_r H = \Delta_r H(2) + \Delta_r H(1)$ であるため

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= y\Delta_f H^\circ[Y] + z\Delta_f H^\circ[Z] - a\Delta_f H^\circ[A] - b\Delta_f H^\circ[B] \\ &= (\text{生成物の全エンタルピー}) - (\text{反応物の全エンタルピー}) \end{aligned}$$

例) アセチレンの燃焼反応の $\Delta_r H$ の算出



$\Delta_r H = (\text{生成物の全エンタルピー}) - (\text{反応物の全エンタルピー})$ より

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= (2)\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + (1)\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O(l)}] \\ &\quad - (1)\Delta_f H^\circ[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] - \left(\frac{5}{2}\right)\Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})] \end{aligned}$$

表 19・2 より、(ただし、 $\text{O}_2(\text{g})$ は単体であるため $\Delta_f H^\circ [\text{O}_2(\text{g})] = 0$)

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= (2)(-393.509 \text{ kJ mol}^{-1}) + (1)(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (1)(+226.73 \text{ kJ mol}^{-1}) - \left(\frac{5}{2}\right)(0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -1299.58 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

例題 19・12 表 19・2 の $\Delta_f H^\circ$ のデータを用いて, 25 °C の液体エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ の燃焼,



の $\Delta_r H$ の値を計算せよ.

解答: 表 19・2 を参照すると, $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393.509 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0$, $\Delta_f H^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] = -277.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることがわかる. 式(19・48)を適用すると,

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= (2)\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + (3)\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] \\ &\quad - (1)\Delta_f H^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] - (3)\Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})] \\ &= (2)(-393.509 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3)(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (1)(-277.69 \text{ kJ mol}^{-1}) - (3)(0) \\ &= -1366.82 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

19・12 $\Delta_r H$ の温度依存性は、反応物と生成物の熱容量を使って与えられる

温度の異なる反応の $\Delta_r H$ の計算

既知: $C_p(\text{生成物})$, $C_p(\text{反応物})$, $\Delta_r H(T_1)$
未知: $\Delta_r H(T_2)$

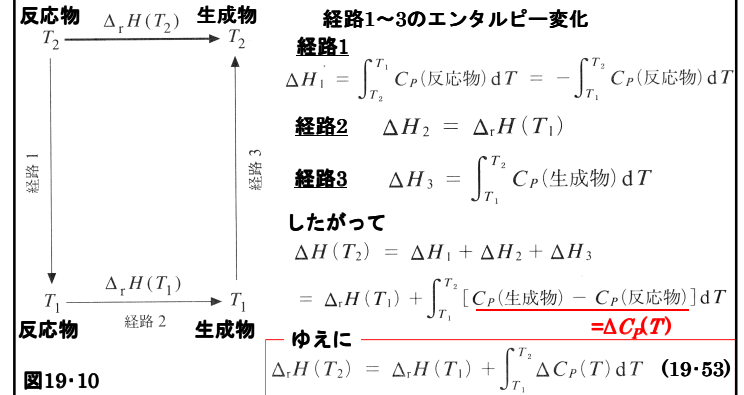


図19・10

例題 19・13 25 °C の $\text{NH}_3(\text{g})$ の標準モル生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ は $-46.11 \text{ kJ mol}^{-1}$ である. 下に与えた熱容量のデータを用いて, 1000 K における $\text{NH}_3(\text{g})$ の標準モル生成熱を計算せよ.

$$C_p^\circ(\text{H}_2)/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 29.07 - (0.837 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}) T + (2.012 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}) T^2$$

$$C_p^\circ(\text{N}_2)/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 26.98 + (5.912 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}) T - (0.3376 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}) T^2$$

$$C_p^\circ(\text{NH}_3)/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 25.89 + (32.58 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}) T - (3.046 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}) T^2$$

ここで, $298 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$ とする.

解) 反応式 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$

式(19・53)より, $\Delta_r H^\circ(1000 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \Delta C_p^\circ(T) dT$

$$\Delta C_p^\circ(T)/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \text{生成物全部の } C_p(T) - \text{反応物全部の } C_p(T)$$

$$= [(1)C_p^\circ(\text{NH}_3) - (\frac{1}{2})C_p^\circ(\text{N}_2) - (\frac{3}{2})C_p^\circ(\text{H}_2)]/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= -31.21 + (30.88 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}) T - (5.895 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}) T^2$$

$aA + bB \longrightarrow yY + zZ$ の反応の場合

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (19・53)$$

$$\Delta C_p(T) = \frac{yC_{p,Y}(T) + zC_{p,Z}(T)}{= \text{生成物全部の } C_p(T)} - \frac{aC_{p,A}(T) + bC_{p,B}(T)}{= \text{反応物全部の } C_p(T)} \quad (19・54)$$

例) -10°C , 1bar の氷の融解熱 $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ の算出

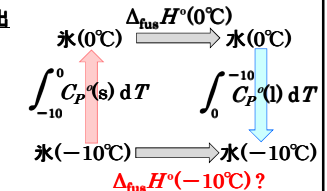
既知 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(0^\circ\text{C}) = 6.01 \text{ kJ/mol}$

($^\circ$: 1mol, 1bar の標準状態の意)

氷の定圧熱容量 $C_p(\text{s}) = 37.7 \text{ J/K mol}$

水の定圧熱容量 $C_p(\text{l}) = 75.3 \text{ J/K mol}$



解) $\Delta C_p^\circ = C_p^\circ(\text{l}) - C_p^\circ(\text{s}) = 37.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(-10^\circ\text{C}) = \Delta_{\text{fus}} H^\circ(0^\circ\text{C}) + \int_{0^\circ\text{C}}^{-10^\circ\text{C}} (37.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) dT$$

$$= 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} - 376 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 5.64 \text{ kJ mol}^{-1}$$

したがって、計算式の右辺の第二項は、

$$\begin{aligned} \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \Delta C_P^\circ(T) \, dT &= \left\{ \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} [-31.21 + (30.88 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}) T \right. \\ &\quad \left. - (5.895 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}) T^2] \, dT \right\} \text{ J mol}^{-1} \\ &= \left(-(31.21 / \text{K}^{-1}) T + \frac{(30.88 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2})}{2} T^2 - \frac{(5.895 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3})}{3} T^3 \right)_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \text{ J mol}^{-1} \\ &= (-21.91 + 14.07 - 1.913) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -9.75 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

となるため、

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(1000 \text{ K}) &= \Delta_f H^\circ(25^\circ \text{C}) - 9.75 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -46.11 \text{ kJ mol}^{-1} - 9.75 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -55.86 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$