

今日の目標

反応エンタルピーを求めよう

熱化学方程式

- ヘスの法則 -

熱力学・・・法則

系の温度の定義 → 熱力学第0法則

系のエネルギーの保存則 → 熱力学第1法則

系の変化の方向の判断 → 熱力学第2法則

絶対零度の定義 → 熱力学第3法則

熱力学・・・法則

系の温度の定義

→ 熱力学第0法則

系のエネルギーの保存則

→ 熱力学第1法則

系の変化の方向の判断

→ 熱力学第2法則

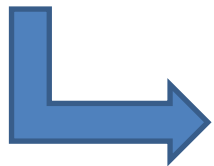
絶対零度の定義

→ 熱力学第3法則

系のエネルギーの保存則 → 熱力学第1法則

複数の過程からなる変化に伴うエネルギーの出入りは、個々の過程における出入りの代数和に等しい

化学反応に伴う定圧下での反応熱は、反応に伴う系のエンタルピー変化に等しい(機械的な仕事の場合)



熱化学方程式の熱量は、反応に関わるエンタルピーの収支で表わされる

エンタルピーの種類

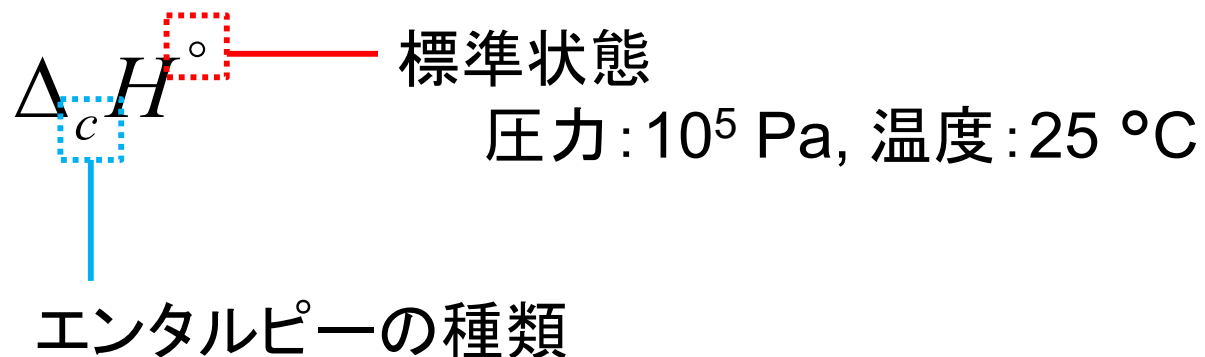
反応熱 = 反応エンタルピー

—	燃焼エンタルピー	$\Delta_c H$
—	生成エンタルピー	$\Delta_f H$
—	原子化エンタルピー	$\Delta_{at} H$

転移熱 = 転移エンタルピー

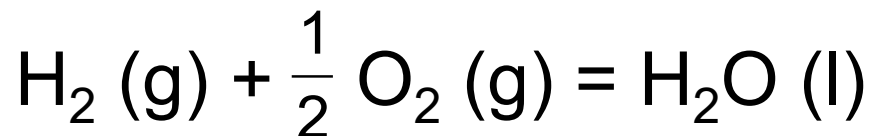
—	融解エンタルピー	$\Delta_{fus} H$
—	蒸発エンタルピー	$\Delta_{vap} H$
—	昇華エンタルピー	$\Delta_{sub} H$

エンタルピーの表わし方



熱化学方程式の符号について

例：水素の標準燃焼エンタルピー



$$\Delta_c H^\circ = -385.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$



系のエンタルピーが減少する

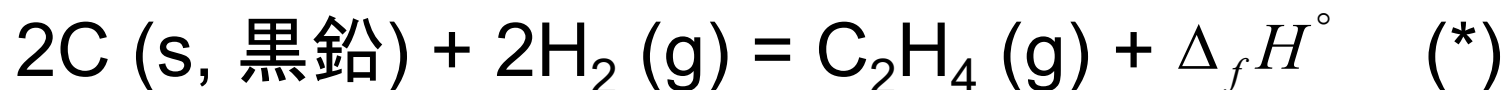
= 系から周囲へエネルギーが放出される

= 発熱反応

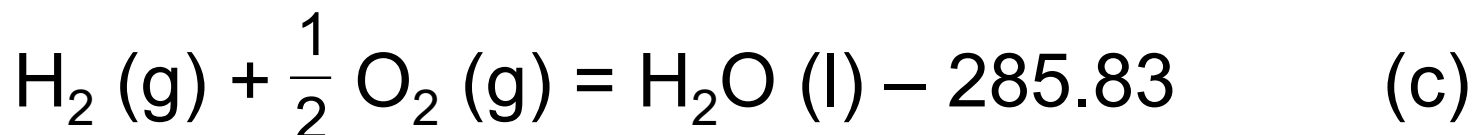
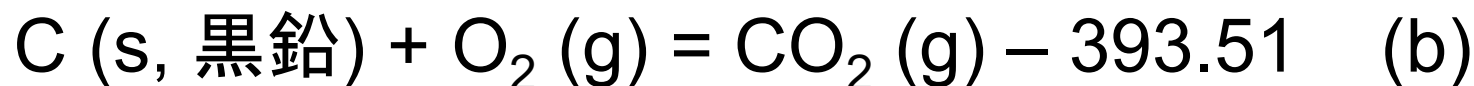
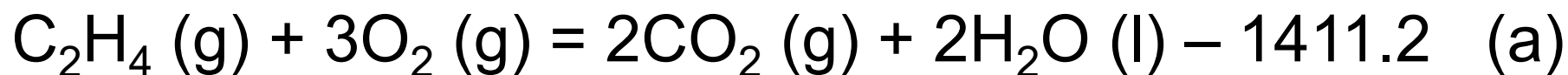
・演習6-1 (燃焼エンタルピー → 生成エンタルピー)

エチレン($\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$)の標準生成エンタルピーを求めなさい。

熱化学方程式で表わすと・・・



与えられた燃焼エンタルピーの熱化学方程式は

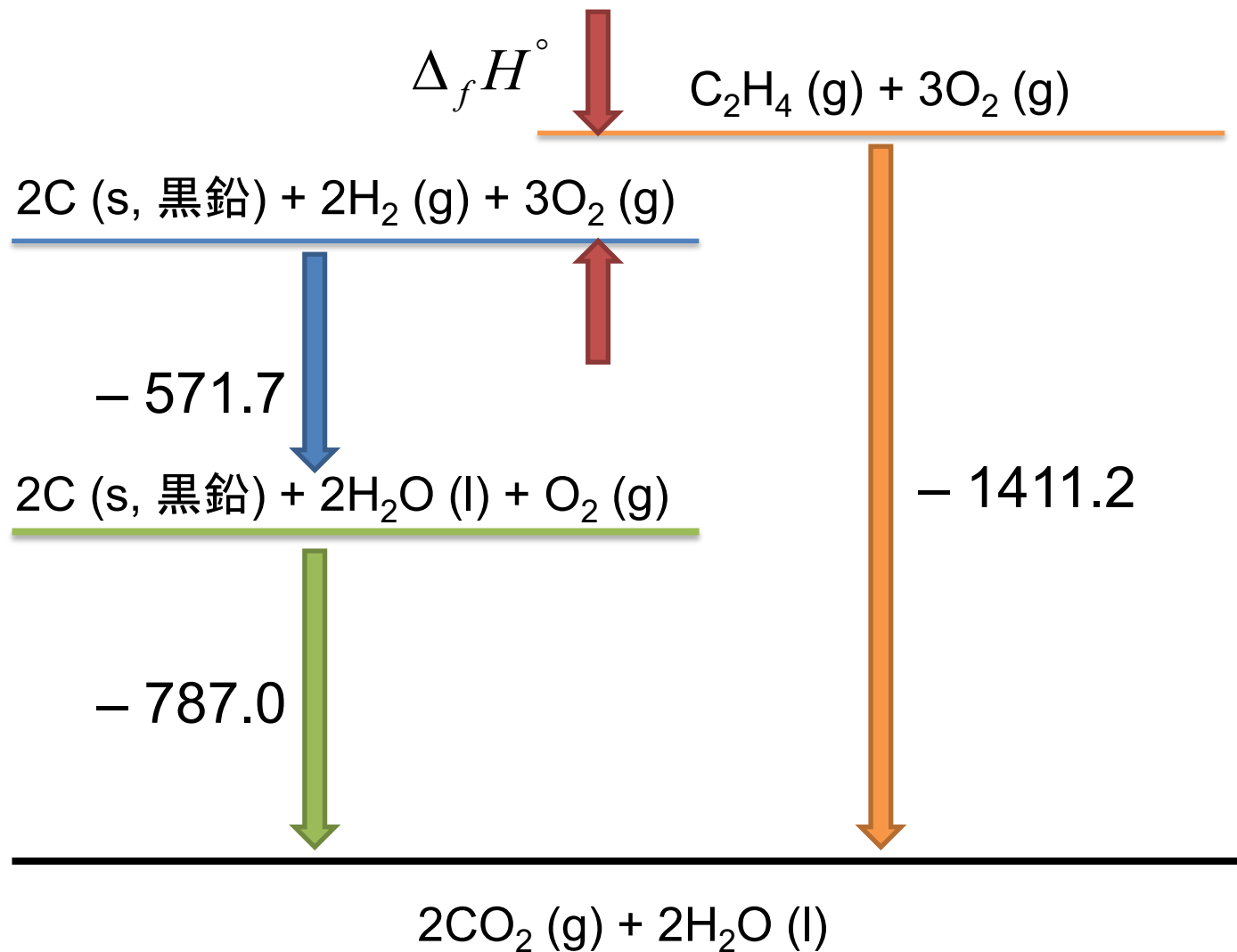


(*)式を表すためには、

$$- (a) + 2 \times (b) + 2 \times (c)$$

よって、

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ &= - (-1411.2) + 2 \times (-393.51) + 2 \times (-285.83) \\ &= 52.52 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$



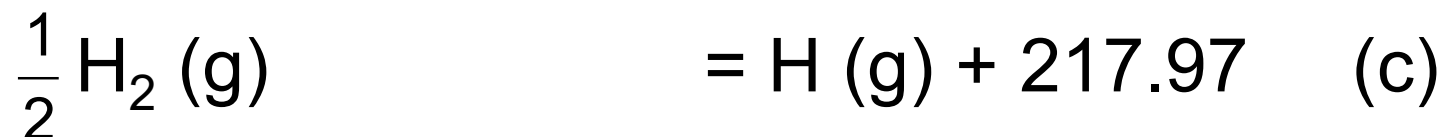
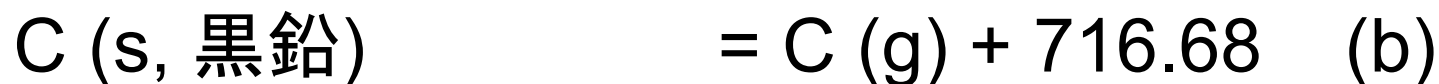
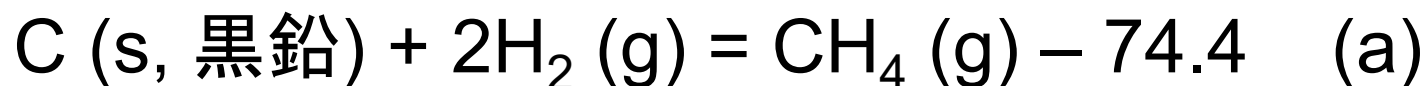
・演習7-1 （原子化エンタルピー → 結合エネルギー）

メタンについて、1本のC-H結合の結合エネルギーを求めなさい。

熱化学方程式で表わすと・・・



与えられた生成エンタルピー、原子化エンタルピー
の熱化学方程式は



(*)式を表すためには、

$$- (\text{a}) + (\text{b}) + 4 \times (\text{c})$$

よって、

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -(-74.4) + 716.68 + 4 \times 217.97 \\ &= 1663.0 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

メタンの4本のC-H結合は等価なので、
1本のC-H結合の強さは

$$1663.0 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} / 4 = 415.75 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

・演習7-2 （反応エンタルピー + キルヒホッフ則）

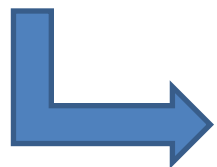
$\text{H}_2\text{O (g)}$ の標準状態(25 °C)における標準生成エンタルピーは $\Delta_f H^\circ = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。次の定圧モル熱容量の値を用いて、100 °C における生成エンタルピーを求めなさい。

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O (g)}) = 33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2 \text{ (g)}) = 28.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2 \text{ (g)}) = 29.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

与えられた温度と異なる温度におけるエンタルピーを、
どう求めよう？



キルヒホッフの法則

キルヒホッフの法則

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

①反応エンタルピーを求めて

②温度変化によるエンタルピー変化量を足せばいい



定圧下で反応させることが多いので、

$$dH = nC_{P,m} dT$$

を使えば求められる！

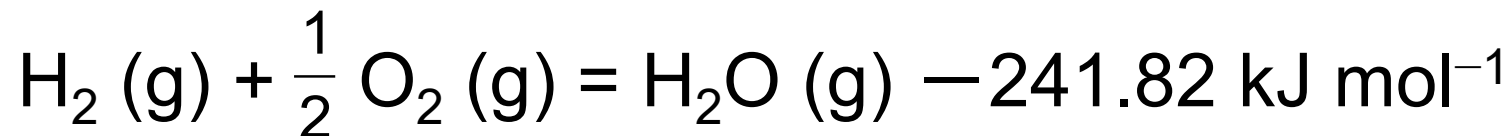
$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

$$\Delta C_P = \sum_{\text{生成物}} n C_{P,m} - \sum_{\text{反応物}} n C_{P,m}$$

モル数
熱容量

・ 演習7-2 （反応エンタルピー + キルヒホッフ則）

熱化学方程式で表わすと・・・



キルヒホッフの法則より

$$\Delta H (373\text{K}) = \Delta H (298\text{K}) + \int_{298}^{373} \Delta C_P dT$$

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= 1 \times C_{P,m} (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - 1 \times C_{P,m} (\text{H}_2 (\text{g})) - \frac{1}{2} \times C_{P,m} (\text{O}_2 (\text{g})) \\ &= 33.58 - 28.84 - \frac{1}{2} \times 29.37 = -9.94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H(373\text{K}) &= \Delta H(298\text{K}) + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT \\ &= -241820 \text{ Jmol}^{-1} + (-9.94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (75\text{K}) \\ &= -242566 \text{ Jmol}^{-1} = -242.6 \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$