

反応エンタルピー

反応が起こった際のエンタルピー変化量 $\Delta_r H$

反応の多くは、その前後で T, P 一定とみなせる

$$H = U + pV$$

$$\left\{ \begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ dU &= \underbrace{dq}_{-pdV} + \underbrace{dw}_{-pdV} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ dU &= dq - pdV \end{aligned} \right.$$

$$(dH)_p = (dq)_p - pdV + pdV + Vdp$$

$$= (dq)_p$$

反応が起こる際の熱の収支(反応熱)

★ 標準エンタルピー変化

H は温度の関数

特に、理想気体のときは、

$$H = U + nRT, U \propto T \text{ より } H \propto T$$

↓

ある温度における量を標準とする

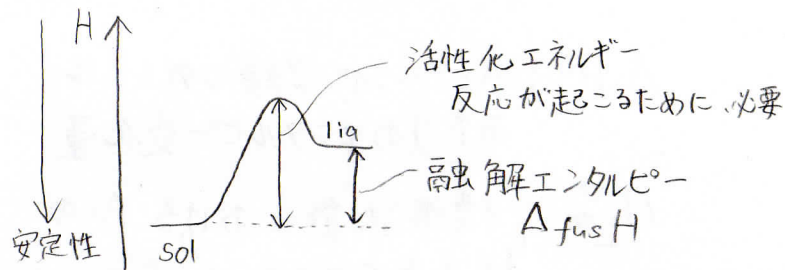
標準エンタルピー変化 ΔH^\ominus [J/mol] 示強性

標準圧力 1 ^{バル}bar (= 10^5 Pa) 明記されれば、
温度 25°C (約束温度) 別の値でもよい
 $p^\ominus = 1 \text{ atm}$ など

母: プリムソル記号 (船の満載喫水線に由来)

★ 安定性の指標

例) 氷 → 水への融解 (標準圧力下)



多くの場合、融解エンタルピーは、融点を標準温度とする。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H^\ominus &= \Delta_{\text{fus}} H(273\text{K}) \\ &= +6.008 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$\Delta H > 0 \rightarrow$ 吸熱
生成物は、反応物より不安定

$\Delta H < 0 \rightarrow$ 発熱
生成物は、反応物より安定

★ 標準反応エンタルピー



化学量論係数 ν_i

・ 原系(反応系) $\nu_i = -n_i < 0$
 $\begin{pmatrix} \nu_1 = -n_1 \\ \nu_2 = -n_2 \end{pmatrix}$

・ 生成系 $\nu_i = n_i > 0$
 $\begin{pmatrix} \nu_3 = n_3 \\ \nu_4 = n_4 \end{pmatrix}$

標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\ominus$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i \nu_i H_{i,m}^\ominus$$

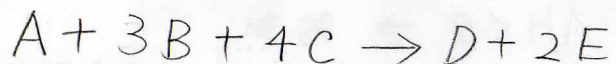
$\Delta_r H^\ominus$: A_i という化学種の n_i モルあたりのエンタルピー変化量

$H_{i,m}^\ominus$: 標準状態における A_i の 1モルあたりのエンタルピー
ただし、エンタルピーのゼロ点は任意
多くの場合

$$H = H(T) - H(0) \\ = U(T) + pV - H(0)$$

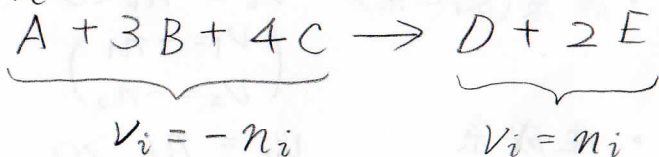
★ 練習問題

次の仮想的な反応における $\Delta_r H^\ominus$ は?



ただし、化学種 A, B, C, D, E の標準モルエンタルピーは h_A, h_B, h_C, h_D, h_E であるとする。

答え



$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i \nu_i H_{i,m}^\ominus \\ = -h_A - 3h_B - 4h_C + h_D + 2h_E$$