

Hess の法則、反応エンタルピーの温度依存性

☆ 状態関数 (状態量)

変化の経路によらず、状態を決める量 (T, p など) によって決まる量

$$U = \frac{3}{2} nRT \text{ (単原子理想気体)}$$

熱量や仕事ではなく、温度 T のみで決まる
→ 状態量

$$H = U + pV$$

$$= \frac{5}{2} nRT \text{ (単原子理想気体)}$$

H も状態量であり、経路によらない

☆ Hess の法則

仮想的な反応 (T, p - 一定条件下)

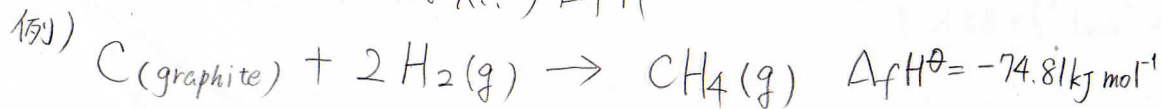


別ルート



H は経路によらないため、反応前後の状態が同じであれば、 $\Delta_r H$ は等しくなる → Hess の法則
(= 反応熱)

生成エンタルピー (生成熱) $\Delta_f H$



(元素) → (化合物)

その状態で最も安定な単体、基準物質

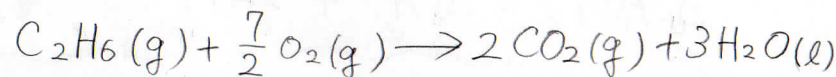
graphite: 黒鉛

g: 気体

標準状態

$$T = 25^\circ\text{C}, p = 1 \text{ bar} (= 10^5 \text{ Pa})$$

Hess の法則より、生成熱から反応熱が求められる



標準燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\ominus(i)$

$$\Delta_c H^\ominus = 2 \Delta_f H^\ominus(CO_2) + 3 \Delta_f H^\ominus(H_2O)$$

$$- \Delta_f H^\ominus(C_2H_6) - \frac{7}{2} \Delta_f H^\ominus(O_2)$$

単体 → 0

ν_i : 化学量論係数

反応系 (左辺) で負の値

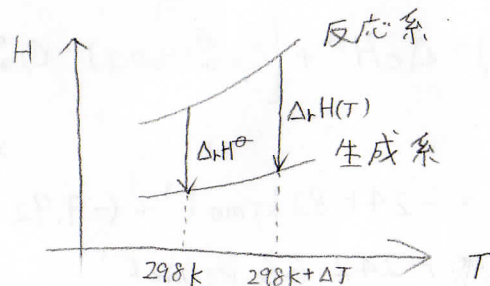
生成系 (右辺) で正の値

☆ 反応エンタルピーの温度依存性

任意の T における反応エンタルピー $\Delta_r H(T)$

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^\ominus + \text{温度変化による差分} \quad (p = p^\ominus \text{ - 一定})$$

温度変化による差分



定圧熱容量 C_p

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{より}$$

$$dH = C_p dT \quad (p \text{ - 一定})$$

モル定圧熱容量 $C_{p,m}$ の温度変化が無視できるとした場合

$$H(T) = H^\ominus + n C_{p,m} \Delta T$$

反応全体で見ると、

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^\ominus + \sum_i \nu_i C_{p,m}^\ominus(A_i) \Delta T$$

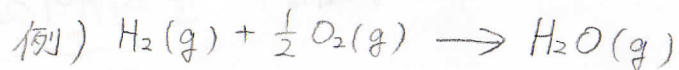
$C_{p,m}$ の温度変化を考えると

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^\ominus + \sum_i \nu_i \int_{T^\ominus}^T C_{p,m}(A_i, T) dT$$

反応熱のキルヒホッフの法則

微分形

$$\frac{\partial[\Delta_r H(T)]}{\partial T} = \sum_i \nu_i C_{p,m}(A_i, T)$$



110°C で燃焼させたときのエンタルピー変化

$$\left. \begin{aligned} C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) &= 28.82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) &= 29.36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) &= 33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{定数と} \\ \text{みよせる} \end{array}$$

$$\Delta_c H^\ominus = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

($T^\ominus = 25^\circ\text{C}$, $p^\ominus = 1 \text{ bar}$)

$$\Delta_c H(110^\circ\text{C}) = \Delta_c H^\ominus + \left[C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \right]$$

$$\times (110^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})$$

$$= -241.82 \text{ kJ mol}^{-1} + (-9.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 85 \text{ K}$$

$$= -242.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$