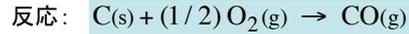


## 2章 熱力学第一法則

## 2-7 反応熱

## (3) Hessの総熱量不変の法則

- ・この法則が成り立つ理由:  $H$ は状態量, その変化量 $\Delta_r H (= Q_p$ , 反応熱)は一定
- ・応用例 (実験でその反応の反応熱が求め難い場合)



$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H^\ominus(1) - \Delta_r H^\ominus(3) \quad [= -110.53 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

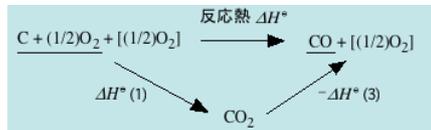
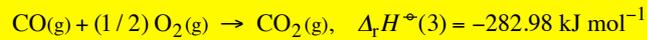
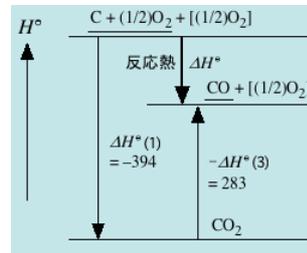


図 2.9  $C + (1/2)O_2 \rightarrow CO$  の反応熱 ( $\Delta H^\ominus$ )

(4) 標準生成エンタルピー(標準生成熱, 標準状態での生成熱)  $\Delta_f H^\ominus$  (表3.1)

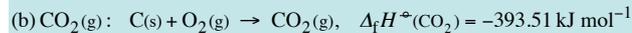
- ・標準状態で安定な単体から, 標準状態にある化合物 1 mol を生成するときの反応熱

安定な単体の例:  $C$  [Graphite (黒鉛)],  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$

- ・標準生成エンタルピー(標準生成熱)の求め方-標準燃焼熱を利用する



$$\Delta_f H^\ominus(H_2O) = H_m^\ominus(H_2O) - [H_m^\ominus(H_2) + (1/2)H_m^\ominus(O_2)] \quad (= \Delta_c H^\ominus(H_2))$$



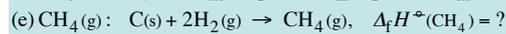
$$\Delta_f H^\ominus(CO_2) = H_m^\ominus(CO_2) - [H_m^\ominus(C) + H_m^\ominus(O_2)] \quad (= \Delta_c H^\ominus(C))$$



$$\Delta_f H^\ominus(CO) = H_m^\ominus(CO) - [H_m^\ominus(C) + (1/2)H_m^\ominus(O_2)]$$



$$\Delta_c H^\ominus(CH_4) = H_m^\ominus(CO_2) + 2H_m^\ominus(H_2O) - [H_m^\ominus(CH_4) + 2H_m^\ominus(O_2)]$$

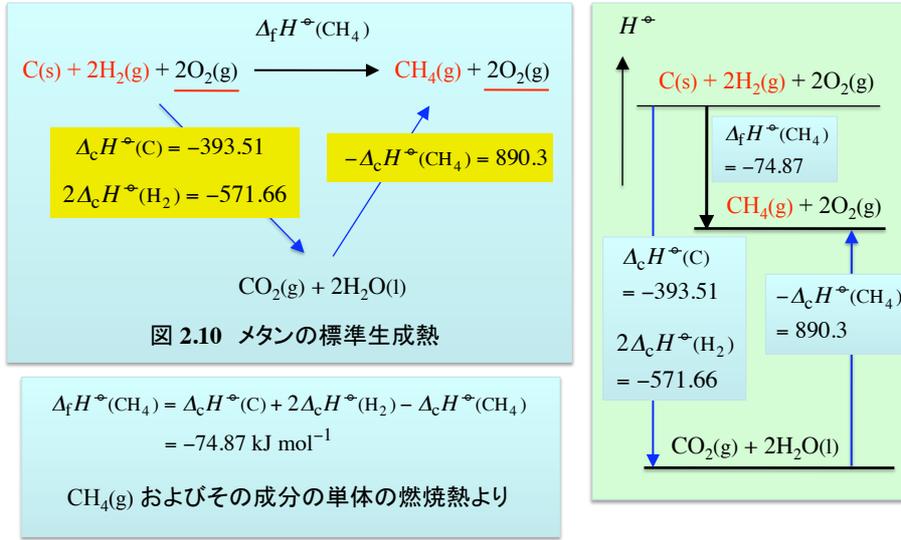


$$(e) = (b) + (a) \times 2 - (d)$$

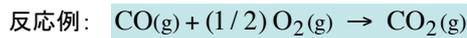
(次のスライド)

$$\Delta_f H^\ominus(CH_4) = \Delta_c H^\ominus(C) + 2\Delta_c H^\ominus(H_2) - \Delta_c H^\ominus(CH_4) = -74.87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

・メタンの標準生成エンタルピー(標準生成熱)-標準燃焼熱を利用する



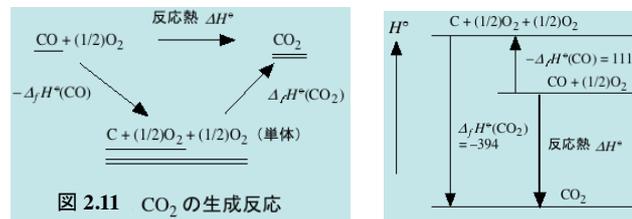
・  $\Delta_f H^\ominus$  (標準生成熱)と  $\Delta_r H^\ominus$  (標準反応熱)との関係



$$\Delta_r H^\ominus = H_m^\ominus(\text{CO}_2) - [H_m^\ominus(\text{CO}) + (1/2)H_m^\ominus(\text{O}_2)]$$

前々頁の CO<sub>2</sub> と CO の標準生成熱の式を利用すると

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\ominus(\text{CO}) = -282.98 \text{ kJ mol}^{-1}$$



一般: 
$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{product}, j} \nu_j \Delta_f H^\ominus(\text{product}, j) - \sum_{\text{reactant}, i} \nu_i \Delta_f H^\ominus(\text{reactant}, i)$$

[反応物→単体に分解(単体の生成)→単体の反応→生成物]

(5) 標準反応熱  $\Delta_r H^\ominus$  の温度変化

- $H$ は状態量であることを意識する。
- Kirchhoffの式  
[温度 $T_0$ での反応物→温度 $T$ での生成物] に対して、  
2つの反応経路(process)を考える。

$$\Delta H^\ominus(\text{process 1}) = \Delta H^\ominus(\text{process 2})$$

$$\Delta H^\ominus(1) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \left( \sum v_j C_{P,m}(\text{product}, j) \right) dT$$

$$\Delta H^\ominus(2) = \Delta_r H^\ominus(T) + \int_{T_0}^T \left( \sum v_i C_{P,m}(\text{reactant}, i) \right) dT$$

$$\therefore \Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_P dT$$

$$\Delta_r C_P = \sum v_j C_{P,m}(\text{product}, j) - \sum v_i C_{P,m}(\text{reactant}, i)$$

- $\Delta_r C_P$ が一定と見なせるとき

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \Delta_r C_P \cdot (T - T_0)$$

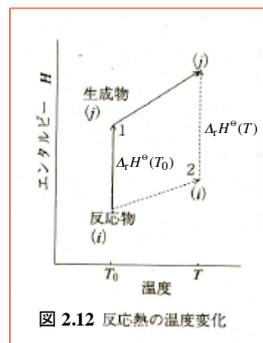


図 2.12 反応熱の温度変化

## (6) 平均結合エネルギー

- 原子化熱:  $Q_a(i)$   
単体から、その気体状原子 1 mol を生成するのに必要な熱量

$$Q_a(i) = \Delta_f H^\ominus(\text{atom}, i)$$

$$(1/2)\text{H}_2 = \text{H}(\text{atom}), \quad Q_a(\text{H}) = 218.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{解離})$$

$$\text{C}(\text{Graphite}) = \text{C}(\text{atom}), \quad Q_a(\text{C}) = 716.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{昇華})$$

- 気体状原子から、化合物 1 mol を生成するときの反応熱:  $\Delta_a H^\ominus$

$$\Delta_a H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{compound}) - \sum v_i Q_a(i)$$

反応熱のときと同様に、以下の過程を考えれば容易に理解される。

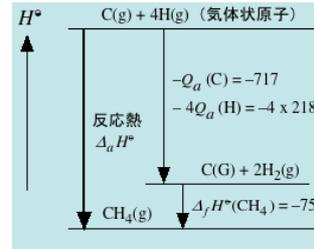
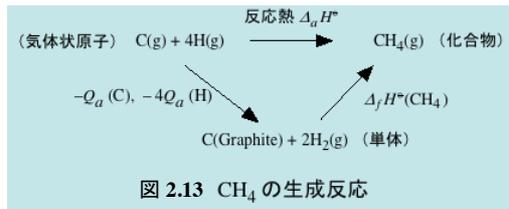
気体状原子 → 単体 → 化合物

$$-\sum v_i Q_a(i) \quad \Delta_f H^\ominus(\text{compound})$$

(例) メタンガスの生成-次ページ

(例)メタンガスの生成

$$\begin{aligned} \text{C(atom)} + 4\text{H(atom)} &= \text{CH}_4(\text{g}) \\ \Delta_a H^\ominus(\text{CH}_4) &= \Delta_f H^\ominus(\text{CH}_4) - [\Delta_a H^\ominus(\text{C}) + 4\Delta_a H^\ominus(\text{H})] \\ &= -74.87 - (716.7 + 4 \times 218.0) \approx -1664 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



•C-H の平均結合エネルギー:  $E(\text{C-H})$

$$E(\text{C-H}) = |\Delta_a H^\ominus(\text{CH}_4)| / 4 \approx 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

表 2.5 原子化熱  $Q_a$

単体 (状態)	$Q_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
C (s, graphite)	716.67
1/2 H <sub>2</sub> (g)	217.97
1/2 F <sub>2</sub> (g)	79.0
1/2 Cl <sub>2</sub> (g)	121.68
1/2 Br <sub>2</sub> (g)	111.8
1/2 I <sub>2</sub> (g)	106.84
1/2 O <sub>2</sub> (g)	249.17
1/2 N <sub>2</sub> (g)	427.7
S (s, rhombic)	278.81

表 2.6 平均結合エネルギー  $E$

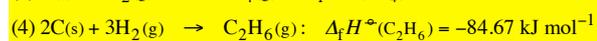
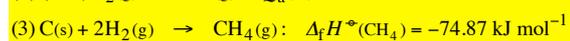
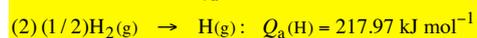
結合	$E$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	結合	$E$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	結合	$E$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
C-C	347.7	H-H	436.0	H-F	563.2
C=C*	1607	O-O	138.9	H-Cl	431.8
C≡C*	828	O=O*	490.4	H-Br	366.1
C-H	413.4	N-N	160.7	H-I	298.7
C-O	351.5	N≡N*	941.8	O-H	462.8
C=O*	724	F-F	153.1	N-H	390.8
C-N	291.6	Cl-Cl	242.7	S-H	130.1
C≡N*	791	Br-Br	192.9		
C-F	441.0	I-I	151.0		
C-Cl	328.4	S-S	213.0		
C-Br	275.7				
C-I	240.2				
C-S	259.4				

\* 多重結合は0 Kの結合エネルギー

<2章 練習問題: 2.11>

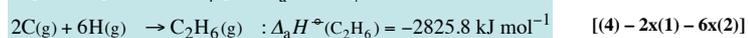
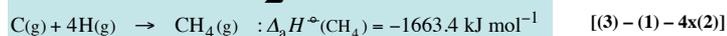
標準状態でメタンおよびエタンを構成原子から生成するときの反応熱  $\Delta_a H^\ominus$  を求めよ。これらから平均結合エネルギー  $E(\text{C-H}), E(\text{C-C})$  を求めよ。

与えられているデータは表2.5(原子化熱), 表3.1(標準生成熱)より



構成原子から生成するときの反応熱

$$\Delta_a H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{compound}) - \sum v_i Q_a(i)$$



平均結合エネルギー

$$E(\text{C-H}) = |\Delta_a H^\ominus(\text{CH}_4)| / 4 = 1663.4 / 4 = 415.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$|\Delta_a H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6)| = 6E(\text{C-H}) + E(\text{C-C})$$

$$\therefore 2825.8 = 6 \times 415.9 + E(\text{C-C}), \therefore E(\text{C-C}) = 330.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

宿題問題

2章練習問題: 2.1, 2.3, 2.7, 2.11