

## 内部エネルギーとエンタルピー

### 1 定義

内部エネルギー  $U$ : 系に含まれる分子の持つ運動エネルギー ( $\varepsilon^{\text{trans}}$ (並進),  $\varepsilon^{\text{rot}}$ (回転),  $\varepsilon^{\text{vib}}$ (振動))、電子エネルギー、ポテンシャルエネルギーの総和。

単原子理想気体では  $\bar{U} = \frac{3}{2}RT$ 。二原子理想気体では  $\bar{U} = \frac{5}{2}RT$ 。

定容過程では  $w = 0$  なので、熱力学第1法則 ( $\Delta U = q + w$ ) より、 $\Delta U = q$  となる。

エンタルピー  $H$ :  $H = U + PV$  と定義される ( $H, U, P, V$  は全て状態関数であることに注意)。

理想気体では  $\bar{H} = \bar{U} + RT$ 。

定圧過程の時に限り  $w = \Delta(PV)$  となるので、 $\Delta H = q$  となる。

### 2 いろいろな過程における $\Delta U, \Delta H$ の計算

#### 2.1 等温過程

系が巨大な熱だめに囲まれていて、温度が強制的に一定に保たれる。

理想気体の場合、 $U$  は温度  $T$  だけの関数  $\rightarrow T$  が決まれば  $U$  が決まる

温度一定の時、 $\Delta U = 0$ 。よって  $q = -w$ 。理想気体の場合、 $PV = \text{const.}$  なので、 $\Delta H = 0$ 。

#### 2.2 体積一定で温度が変わる場合 (定容過程)

体積一定なので  $w = 0$ 。よって  $\Delta U = q$ 。

定容熱容量  $C_V (= (\frac{\partial U}{\partial T})_V)$  を利用して

$$\Delta U = q = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = C_V \Delta T \quad (C_V \text{ 一定の時})$$

#### 2.3 断熱過程

熱が入り出りできないようになっている ( $q = 0$ )。よって  $\Delta U = w$ 。

系に仕事をする (圧縮する) と  $U$  増加  $\rightarrow T$  上昇

系が仕事をする (膨張する) と  $U$  減少  $\rightarrow T$  下降

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V_1}{V_2}, \quad P_1 V_1^{\frac{5}{3}} = P_2 V_2^{\frac{5}{3}} \quad (\text{単原子理想気体})$$

#### 2.4 圧力一定で温度が変わる場合 (定圧過程)

圧力一定の場合、エンタルピー変化が熱の出入りに等しい。 ( $\Delta H = q$ )

定圧熱容量  $C_P (= (\frac{\partial U}{\partial T})_P)$  を利用して

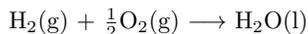
$$\Delta H = q = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT = C_P \Delta T \quad (C_P \text{ 一定の時})$$

次頁のように様々な過程における  $\Delta H$  が測定されており、そのデータを利用することができる。

### 3 エンタルピーの文献値の利用

様々な化学反応、相変化に伴う  $\Delta H$  が測定され、表にまとめられている。圧力 1 bar (=100 kPa) の場合を標準状態と呼び、右上に  $^\circ$  をつけて示す (例えば  $\Delta_r H^\circ$  = 標準反応エンタルピー)。

標準モル生成エンタルピー ( $\Delta_f H^\circ$ ) は特に有用な量で、これはその物質 1 モルを、その分子を構成する元素の単体から生成させる時の  $\Delta_r H^\circ$  である。例えば水の場合、圧力が 1 bar での



の反応における熱の出入り  $q$  から  $\Delta_f H^\circ = q$  と求められる\*1。式の左辺 (反応物) は、単体はその温度でとる通常の状態とする。従って各物質の  $\Delta_f H^\circ$  は、通常の状態にある単体を 0 とした、相対的なエンタルピー値といえる。

ヘスの法則 (化学反応の生成熱は、反応経路にかかわらず一定) から、反応物、生成物の  $\Delta_f H^\circ$  がわかっているならば、任意の反応  $a A + b B \longrightarrow y Y + z Z$  の標準反応エンタルピー ( $\Delta_r H = q$ ) は次の式で求めることができる。(a, b, y, z は各化学種のモル数)

$$\Delta_r H = y\Delta_f H^\circ[\text{Y}] + z\Delta_f H^\circ[\text{Z}] - a\Delta_f H^\circ[\text{A}] - b\Delta_f H^\circ[\text{B}]$$

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

記号	反応
$\Delta_{\text{vap}}H$	蒸発、気化 (vaporization, evaporation)
$\Delta_{\text{sub}}H$	昇華 (sublimation)
$\Delta_{\text{fus}}H$	融解、溶融 (melting, fusion)
$\Delta_{\text{trs}}H$	相転移 (transition between phases)
$\Delta_{\text{mix}}H$	混合 (mixing)
$\Delta_{\text{ads}}H$	吸着 (adsorption)
$\Delta_r H$	反応 (reaction)
$\Delta_c H$	燃焼 (combustion)
$\Delta_f H$	生成 (formation)

表 1 いろいろな過程とそれに伴う  $\Delta H$  の記号

物質	化学式	$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	物質	化学式	$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>
アンモニア	NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	炭素 (グラファイト)	C(s)	0
エタノール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.69	炭素 (ダイヤモンド)	C(s)	+1.90
エタン	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	四塩化炭素	CCl <sub>4</sub> (l)	-135.44
エチン (アセチレン)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+226.73		CCl <sub>4</sub> (g)	-102.9
エテン (エチレン)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+52.28	ヒドラジン	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	+50.6
塩化水素	HCl(g)	-92.31		N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+95.40
オクタン	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	-250.1	ブタン	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-125.6
過酸化水素	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.8	フッ化水素	HF(g)	-273.3
グルコース	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1260	プロパン	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.8
二酸化硫黄	SO <sub>2</sub> (g)	-296.8	ヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l)	-198.7
三酸化硫黄	SO <sub>3</sub> (g)	-395.7	ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.03
一酸化炭素	CO(g)	-110.5	ペンタン	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (l)	-173.5
二酸化炭素	CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	水	H <sub>2</sub> O(l)	-285.83
一酸化窒素	NO(g)	+90.37		H <sub>2</sub> O(g)	-241.8
二酸化窒素	NO <sub>2</sub> (g)	+33.85	メタノール	CH <sub>3</sub> OH(l)	-239.1
四酸化二窒素	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+9.66		CH <sub>3</sub> OH(g)	-201.5
	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (l)	-19.5	メタン	CH <sub>4</sub> (g)	-74.81
シクロヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l)	-156.4	ヨウ化水素	HI(g)	+26.5
臭化水素	HBr(g)	-36.3	ヨウ素	I <sub>2</sub> (g)	+62.44
臭素	Br <sub>2</sub> (g)	+30.91	水素	H <sub>2</sub> (g)	0
スクロース	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	-2220	酸素	O <sub>2</sub> (g)	0

表 2 いろいろな物質の 25 $^\circ$ C, 1 bar のときの標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  (マッカーリ・サイモン物理化学 (下) p.836 より転載)

\*1  $q$  は系がエネルギーを得る時が正なので、 $\Delta H > 0$  のときが吸熱反応、 $\Delta H < 0$  が発熱反応。