◆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 ($\varepsilon^{\mathrm{trans}}$(並進), $\varepsilon^{\mathrm{rot}}$(回転), $\varepsilon^{\mathrm{vib}}$(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、$PV = \mathrm{const.}$ 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 $(= \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V)$ 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

熱が出入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

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

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 $(= \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_P)$ 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 ΔH 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 ΔH 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 $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ = 標準反応エンタルピー)。

標準モル生成エンタルピー ($\Delta_\mathrm{f}H^\circ$) 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 $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ である。例えば水の場合、圧力が 1 bar での

$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow \mathrm{H_2O(l)}$

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

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

表 1　いろいろな過程とそれに伴う ΔH の記号

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 $\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ がわかっていれば、任意の反応

$a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \longrightarrow y\ \mathrm{Y} + z\ \mathrm{Z}$

の標準反応エンタルピー ($\Delta_\mathrm{r}H = q$) 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)

$\Delta_\mathrm{r}H = y\Delta_\mathrm{f}H^\circ[\mathrm{Y}] + z\Delta_\mathrm{f}H^\circ[\mathrm{Z}] - a\Delta_\mathrm{f}H^\circ[\mathrm{A}] - b\Delta_\mathrm{f}H^\circ[\mathrm{B}]$

= (生成物の全エンタルピー) - (反応物の全エンタルピー)

物質	化学式	$\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ / kJ mol^{-1}	物質	化学式	$\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ / kJ mol^{-1}
アンモニア	$\mathrm{NH_3(g)}$	-46.11	炭素 (グラファイト)	$\mathrm{C(s)}$	0
エタノール	$\mathrm{C_2H_5OH(l)}$	-277.69	炭素 (ダイヤモンド)	$\mathrm{C(s)}$	+1.90
エタン	$\mathrm{C_2H_6(g)}$	-84.68	四塩化炭素	$\mathrm{CCl_4(l)}$	-135.44
エチン (アセチレン)	$\mathrm{C_2H_2(g)}$	+226.73		$\mathrm{CCl_4(g)}$	-102.9
エテン (エチレン)	$\mathrm{C_2H_4(g)}$	+52.28	ヒドラジン	$\mathrm{N_2H_4(l)}$	+50.6
塩化水素	$\mathrm{HCl(g)}$	-92.31		$\mathrm{N_2H_4(g)}$	+95.40
オクタン	$\mathrm{C_8H_{18}(l)}$	-250.1	ブタン	$\mathrm{C_4H_{10}(g)}$	-125.6
過酸化水素	$\mathrm{H_2O_2(l)}$	-187.8	フッ化水素	$\mathrm{HF(g)}$	-273.3
グルコース	$\mathrm{C_6H_{12}O_6(s)}$	-1260	プロパン	$\mathrm{C_3H_8(g)}$	-103.8
二酸化硫黄	$\mathrm{SO_2(g)}$	-296.8	ヘキサン	$\mathrm{C_6H_{14}(l)}$	-198.7
三酸化硫黄	$\mathrm{SO_3(g)}$	-395.7	ベンゼン	$\mathrm{C_6H_6(l)}$	+49.03
一酸化炭素	$\mathrm{CO(g)}$	-110.5	ペンタン	$\mathrm{C_5H_{12}(l)}$	-173.5
二酸化炭素	$\mathrm{CO_2(g)}$	-393.51	水	$\mathrm{H_2O(l)}$	-285.83
一酸化窒素	$\mathrm{NO(g)}$	+90.37		$\mathrm{H_2O(g)}$	-241.8
二酸化窒素	$\mathrm{NO_2(g)}$	+33.85	メタノール	$\mathrm{CH_3OH(l)}$	-239.1
四酸化二窒素	$\mathrm{N_2O_4(g)}$	+9.66		$\mathrm{CH_3OH(g)}$	-201.5
	$\mathrm{N_2O_4(l)}$	-19.5	メタン	$\mathrm{CH_4(g)}$	-74.81
シクロヘキサン	$\mathrm{C_6H_{12}(l)}$	-156.4	ヨウ化水素	$\mathrm{HI(g)}$	+26.5
臭化水素	$\mathrm{HBr(g)}$	-36.3	ヨウ素	$\mathrm{I_2(g)}$	+62.44
臭素	$\mathrm{Br_2(g)}$	+30.91	水素	$\mathrm{H_2(g)}$	0
スクロース	$\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}(s)}$	-2220	酸素	$\mathrm{O_2(g)}$	0

表 2　いろいろな物質の 25°C, 1 bar のときの標準モル生成エンタルピー $\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ (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。