

## 1. 3. 3 標準反応エンタルピーと反応エンタルピー

水素と酸素の反応において、普通は反応前後の温度を $25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$ にそろえて反応熱を測定するが、 $2,000\text{K}$ での反応熱を測定したらどのくらい違うか調べてみる。圧力はいずれも1気圧の下での反応とする。

$298\text{K}$ における各分子のモルエンタルピーは、 $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ はゼロで、 $\text{H}_2\text{O}$ は $-241.8 \text{ kJ/mol}$ である。

$2,000\text{K}$ における各分子のモルエンタルピーは、 $H^{\wedge} = H^{\circ} + \int C_p dT$ より、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、および $\text{H}_2\text{O}$ はそれぞれ $+53.0 \text{ kJ/mol}$ 、 $+59.2 \text{ kJ/mol}$ 、 $-169.1 \text{ kJ/mol}$ である。反応物は $\text{H}_2$  1 molに対して $\text{O}_2$ が $1/2$ モルであるので、反応物系の $2,000\text{K}$ における $H_{\text{react},2000} = +82.6 \text{ kJ/mol H}_2$ 。

$273\text{K}$ および $2,000\text{K}$ における各エンタルピーと反応エンタルピーのエネルギーの関係を図1-4に示す。

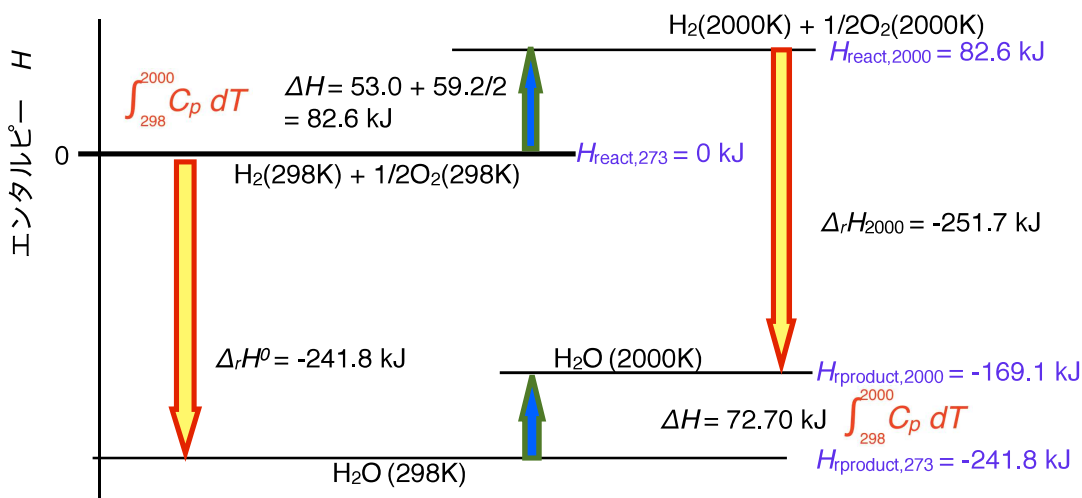


図1-4

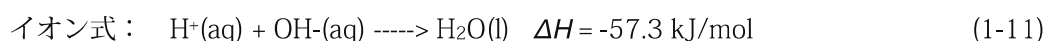
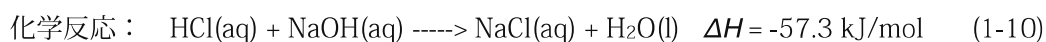
従って、 $2,000\text{K}$ における反応エンタルピー $\Delta_r H_{2000} = -251.78 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$  ( $2,000\text{K}$ ) となり、温度が $1,727^{\circ}\text{C}$ 上昇しても、この系ではわずか $9.9 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$ 増加する程度である。本講および化学工学一般で使用される基準 ( $0^{\circ}\text{C}$ 、 $100 \text{ kPa}$ ) で $\Delta_r H_{273} = -241.94 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$ とわずか $1.4 \text{ kJ/mol}$ 増加するだけである。多くの場合、 $\Delta_r H_{273} \doteq \Delta_r H^{\circ}$ を使用しても差し支えないと考えられる。

## 1. 3. 4 中和熱

中和熱は $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ の反応により生じる熱のことである。

強酸、強塩基の場合はほぼ完全に電離しているので、中和熱は一定の値になる。

例) 塩酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和する



中和熱は酸、塩基の種類によらないというのは強酸と強塩基の中和のみに通用される。

弱酸、弱塩基は中和する前は、完全に電離していない。そのために、中和を完了するには電離が完全に起こらなければならない、電離するためにエネルギー、つまり熱が必要となる。

よって、電離が少ない酸および塩基の中和において発熱量は小さくなる。

次にいくつかの組み合わせによる中和熱を示す。

強塩基	強酸	$\text{NaOH(aq)} + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H = -57.3 \text{ kJ/mol}$
強塩基	弱酸	$\text{NaOH(aq)} + \text{CH}_3\text{COOH(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H = -54.6 \text{ kJ/mol}$
弱塩基	強酸	$\text{NH}_4\text{OH(aq)} + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H = -42.2 \text{ kJ/mol}$
弱塩基	弱酸	$\text{NH}_4\text{OH(aq)} + \text{CH}_3\text{COOH(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H = -40.8 \text{ kJ/mol}$

<https://ja.scribd.com/doc/60696670/Thermochemistry-Heat-of-Neutralization>

## 1. 4 物質のエントルピー

### 1. 4. 1 純物質

本講座および化学工学一般で使用されるエンタルピー ゼロ基準は、0°C、100 kPaでの状態（相）である。純物質のエントルピーについては、比熱（顕熱）と相変化に伴う潜熱を考慮すればよい。

相変化のない場合、温度とエンタルピーの関係は、図1-5の左図に示す様になり、潜熱を伴う場合（水を例に）は右図のようになる。

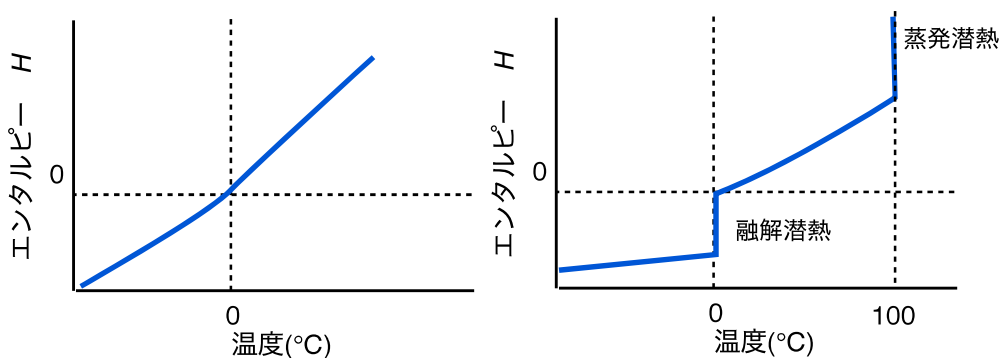


図1-5

これらの図は、温度-エンタルピー線図（ $T-H$  線図）と呼ばれるものであり、 $H$  は単位に応じて比エンタルピー  $h$  [kJ/kg]、モルエンタルピー  $H^*$  [kJ/mol]にもなる。

相変化のない例として、図1-6に硫酸製造工程で $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ 変換工程の成分：酸素、窒素、二氧化硫、および三酸化硫黄の温度—モルエンタルピー線図を示す。

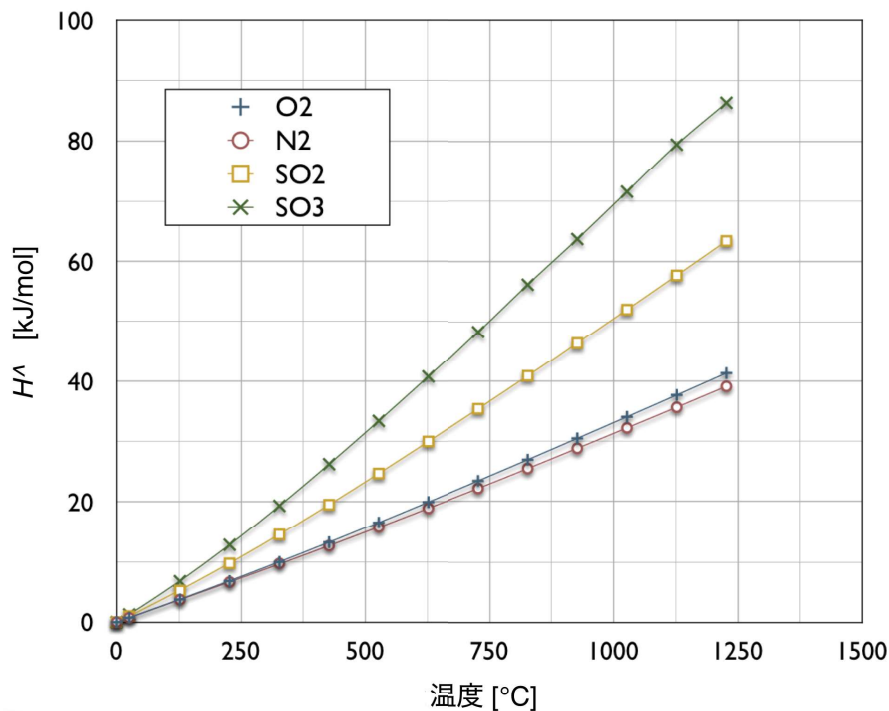


図1-6 酸素、窒素、二酸化硫黄、および三酸化硫黄の温度—モルエンタルピー—線図

例題 1-3 1 kgの水 (-50°C、1 atm) ----> 蒸気 (200°C、5 atm) にするのに必要な熱量を求める。

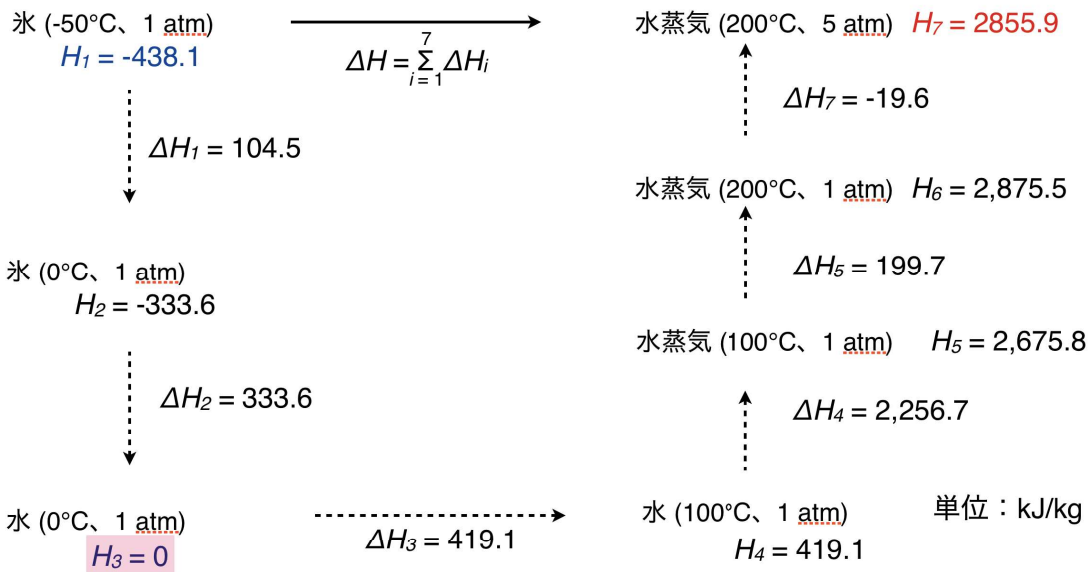


図1-6

図1-6に、-50°C氷→0°C氷→0°C水→100°C水→100°C、1 atm水蒸気→200°C、1 atm水蒸気→200°C、5 atm水蒸気と変化する際の1 kgのエンタルピー各状態のエンタルピーを示す。エンタルピーは後述の蒸気表および氷および水の定圧比熱 ( $C_p$ ) から求めた。

設問のエンタルピー変化は、次のとおり。

$$\Delta H = \sum_{i=1}^I \Delta H_i = 104.5 + 333.6 + 419.1 + 2,256.7 + 199.7 - 19.6 = 3,294.0 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta H = \Delta H_7 - \Delta H_1 = 2855.9 - (-438.1) = 3,294.0 \text{ kJ/kg}$$

これらの比エンタルピー値を  $T$ - $h$  線図で描くと図1-7のようになる。

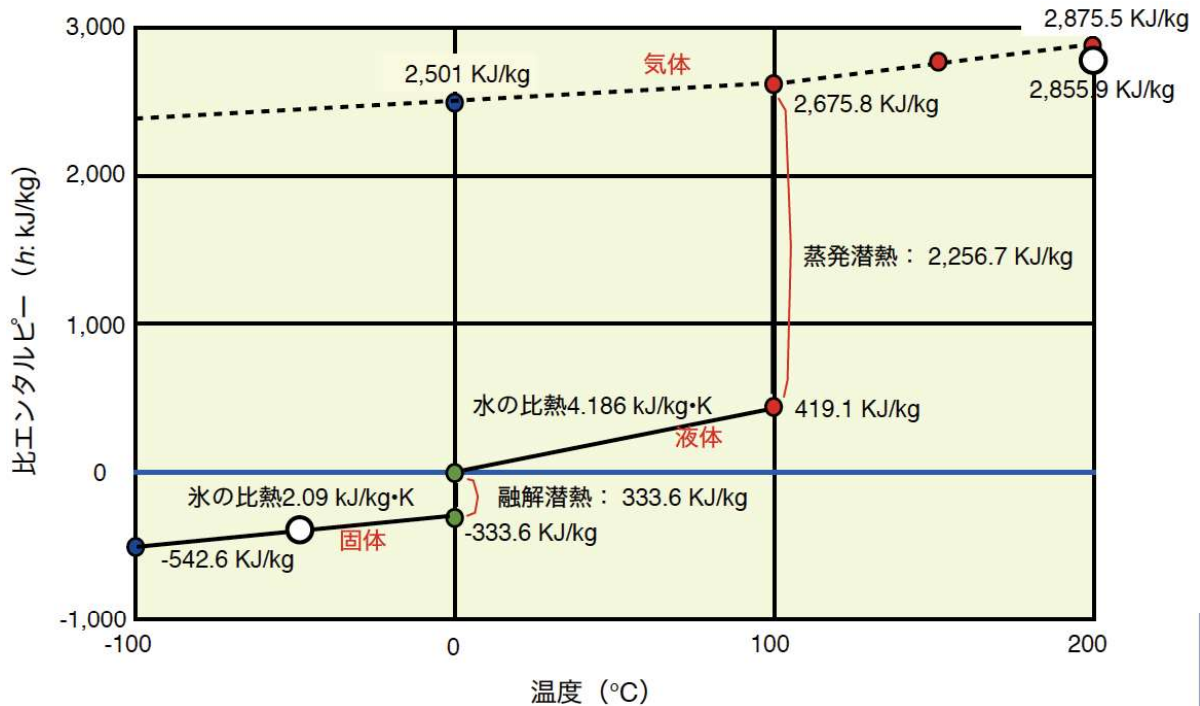


図1-7 水の温度-比エンタルピー線図 (100 kPa)

200°C、1 atm水蒸気 → 200°C、5 atm 水蒸気と変化する際の $\Delta H_7 = -19.6 \text{ kJ/kg}$ は、圧縮により発熱し200°Cに戻すのに必要な除熱量である。この、詳細については次章の 2. 1. 3  $p$ - $h$  線図で詳しく説明する。

#### 1. 4. 2 混合物 混合熱、溶解熱なし

混合物のエンタルピーは状態関数であるので、温度、圧力、および、組成 ( $C$ ) で決まる関数である。 --->  $H = f(T, P, C)$  (1-12)

化学反応を伴わない気体の混合の場合は、分子間の相互作用がほとんどない。そのため、その系のエンタルピーは、 $H = f(T, P)$  である。量がモル単位である場合、その温度、圧力における各成分のモル量 ( $n_i$ ) とモルエンタルピー ( $H_i^\wedge$ ) の総和 (次式) :  $H = \sum n_i \cdot H_i^\wedge$  で表される。

重量単位の場合は、 $H = \sum m_i \cdot h_i$  で表される。  $m_i$  : 各成分の質量、  $h_i$  : 各成分の比エンタルピー。

液体でも、純物質の混合による発熱または吸熱がない場合は、同様に  $H$  を算出する。

高温でなければ、より簡易的に  $h_i \doteq C_{pm} \times t$  ( $C_{pm}$  : 平均比熱  $\doteq 1/2t$  での比熱、  $t$  : °C) で求めると良い。その例を次に示す。