

化学反応を特徴付けるエネルギー

- ・ エンタルピーとエントロピー

この反応は発熱反応か？吸熱反応か？

熱の出入りに伴うエネルギー変化
(化学反応に使うエネルギーとは別の観点)

ΔH° : 反応のエンタルピー変化

単位 : kJ/mol、モル当たりの熱・エネルギー

この反応は発熱反応か？吸熱反応か？

(化学反応に使うエネルギーとは別の観点)

ル・シャトリエの法則では

発熱反応ならば

昇温→起こりにくい(抑制) → K 低下

降温→起こりやすい(促進) → K 増加

吸熱反応ならば

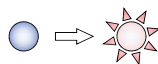
昇温→起こりやすい(促進) → K 増加

降温→起こりにくい(抑制) → K 低下

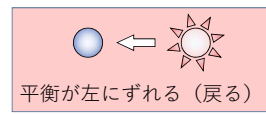
この反応は発熱反応か？吸熱反応か？

(化学反応に使うエネルギーとは別の観点)

ル・シャトリエの法則では



発熱反応なら...



エンタルピー

エンタルピーは反応熱に対応するエネルギー

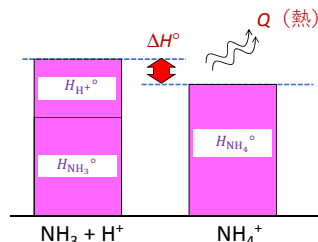
ΔH° : 反応に伴うエンタルピー変化量

エンタルピーは熱に変換される

$\Delta H^\circ < 0$: 発熱反応、 $\Delta H^\circ > 0$: 吸熱反応

系の(化合物が持っている)エンタルピーの増減

エンタルピー



エンタルピー減少は熱に変換される(発熱反応)
エンタルピーが増加する場合は、熱を加える必要がある
(反応が起これば周囲から熱を奪う=吸熱反応)

エンタルピーと平衡定数の関係は？

van't Hoff式

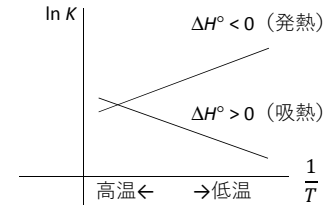
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ または } \frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

平衡定数の対数 (ln K) と温度の逆数 (1/T) の傾き
→エンタルピーに比例 (-ΔH/R)

エンタルピーと平衡定数の関係は

$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

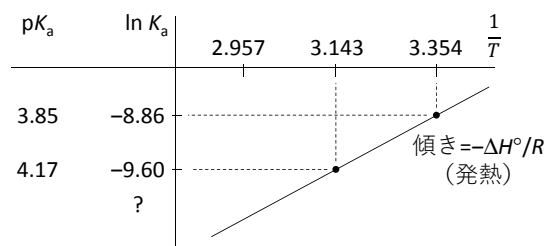
発熱反応 (ΔH° < 0) ならば、
昇温ならK減少
TとKの増減は逆向き
吸熱反応 (ΔH° > 0) ならば、
昇温ならK増加
TとKの増減は同じ



- ・ T絶対温度 (25 °Cなら298.15 K、1/T = 3.354×10⁻³)
- ・ pK_a = -log K_a、ln K_a = ln 10×log K_a = -(ln 10)pK_a
- ・ ΔH° = -10 kJ/molなら-ΔH°/R = -10 000/8.314 = -1 203

- ・ ある温度における平衡定数とΔH°が分かれば、別の温度における平衡定数が予測できる
- ・ 平衡定数の温度依存性から、発熱量を決定できる
- ・ 溶液内平衡では、ΔH°はほぼ**内部エネルギー**に等しい→**直接的な相互作用**を反映
(静電的相互作用、水素結合、水和の強さetc...)

Q ある酸の酸解離定数 (pK_a) を測定すると、
25 °Cにおいて3.85、45 °Cにおいて4.17であった
(1) ΔH°はいくらか？
(2) 65 °CにおけるpK_aはいくらか？



A ある酸の酸解離定数 (pK_a) を測定すると、
25 °Cにおいて3.85、45 °Cにおいて4.17であった
(1) ΔH°はいくらか？
(2) 65 °CにおけるpK_aはいくらか？

T/°C	pK _a	T/K	K/T	ln K _a
25	3.85	298.15	3.354×10 ⁻³	-8.865
45	4.17	318.15	3.143×10 ⁻³	-9.602
65	4.45	338.15	2.957×10 ⁻³	-10.251

$$\Delta H^\circ = -R \times (3.495 \times 10^3) = -29 \text{ kJ/mol}$$