

反応熱の計算

哲猫

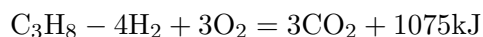
2007年11月10日(ver.2)

次の熱化学方程式を使って、プロパンの生成熱を求めよ。



というタイプの問題は非常にポピュラーな問題である。この問題の解き方は、何通りかある。例えば、これらの3つの熱化学方程式からプロパンの生成に無関係な物質、即ち、 O_2 、 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O(液体)}$ を順次消していけば、プロパンの生成反応の熱化学方程式となるので、プロパンの生成熱は求められる。この方法を消去法ということにする。

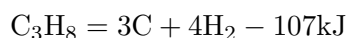
消去法でプロパンの生成熱を求めるには、まず、(2)式と(3)式から $\text{H}_2\text{O(液体)}$ を消去する。即ち、(3)-(2)×4 とすると



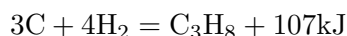
即ち



が得られる。そして、この式と(1)式を使って、 CO_2 を消去する。即ち、(4)-(1)×3 とする。そうすると



が得られる。左辺と右辺を入れ替えると

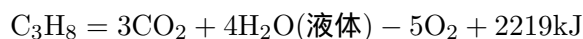
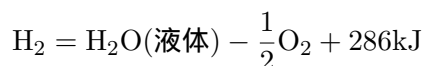
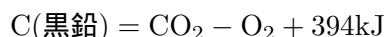


となり、これはプロパンの生成反応であるから、求める生成熱は 215kJ/mol となる。

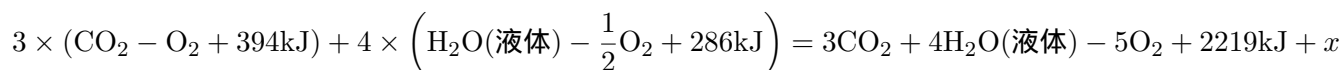
別な解き方として、代入法と呼ばれる方法もある。その方法は、プロパンの生成の熱化学方程式を先ず作成する。即ち、



とする。 x がプロパンの生成熱である。この式の各化学式に、(1)~(3)を変形させて得た、次の3つの式を代入する。



そして、代入すると



となる。この式を処理すると、全ての化学式は消え

$$x = 107 \text{ kJ}$$

となる。

また、別な解き方として、エネルギーの図を書いて求める方法もある。しかし、これらの解き方は煩雑であり、何故、これらの解き方に縛られなければならないのか、大いに疑問である。大体に於いて、熱化学方程式などは、高校化学でしか登場しない。反応熱(反応エンタルピー)は、各物質の生成熱(標準生成エンタルピー)の差である(このことを知る方が熱化学方程式を意味も知らずに処理するより余程大切である)。従って、化学変化では、ある元素の単体は別の元素の単体には絶対ならないから、**単体のエネルギーを0(基準)**とすれば、各物質の持つエネルギーは

$$\begin{aligned}\text{単体のエネルギー} &= 0 \\ \text{化合物のエネルギー} &= -\text{生成熱}\end{aligned}$$

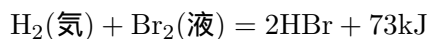
とできる。反応熱は生成物と生成物のエネルギー差であるから、生成熱のデータさえあれば、様々な反応の反応熱は直ぐに計算できることになる。ただ、これだけのことを、理解できていれば、先ほどの問題は、プロパンの生成熱を x とすると、各物質のエネルギーは 1mol につき、 $\text{CO}_2 = -394\text{kJ}$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{液体}) = -286\text{kJ}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8 = -x$ であるから、これらを (3) 式に代入して、

$$-x + 5 \times 0 = 3 \times (-394\text{kJ}) + 4 \times (-286\text{kJ}) + 2219\text{kJ}$$

とすることで $x = 107\text{kJ/mol}$ とストレートに求められるのである。

例題

水素と臭素から臭化水素が生成するときの熱化学方程式は



で表される。次の結合エネルギーのデータより、臭素の蒸発熱 (kJ/mol) を求めよ。

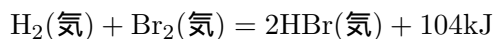
結合	H-H	Br-Br	H-Br
結合エネルギー (kJ/mol)	436	196	366

解答

常温・常圧で安定な単体のエネルギーを 0(基準) とすると、 $\text{H}_2(\text{気}) = 0$ 、 $\text{Br}_2(\text{液}) = 0$ となる。よって、与えられた熱化学方程式より

$$0 = 2\text{HBr}(\text{液}) + 73\text{kJ}$$

結合エネルギーの値から



が得られ、ここから、直ちに

$$0 + \text{Br}_2(\text{気}) = 2\text{HBr}(\text{気}) + 104\text{kJ}$$

となる。最初の式と最後の式より、 $\text{Br}_2(\text{気}) = 31\text{kJ}$ と、気体の臭素のエネルギーが求まり、求める蒸発熱 Q は

$$\text{Br}_2(\text{液}) = \text{Br}_2(\text{気}) - Q$$

であるから、 $Q = 31\text{kJ/mol}$ となる。