

熱化学

2009年 S 学院高校 高2 夏期講習 (基礎編・改訂版)

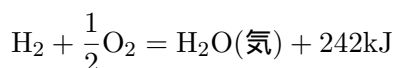
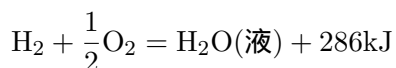
【問題】

- (1) 化学反応に発熱反応 (熱の放出が起こる反応) と吸熱反応 (熱の吸収が起こる反応) が見られるのは何故か?
- (2) 反応熱とは何か?
- (3) 反応熱にはどのような種類があるか?
- (4) 三態の中で最もエネルギーの高い状態のものはどの状態か?
- (5) 熱化学方程式とは何か?
- (6) 各種反応を熱化学方程式で記述する際に注意すべきことは何か?
- (7) 状態変化や溶解を熱化学方程式ではどのように記述するか?
- (8) ヘスの法則とは何か?
- (9) ヘスの法則の具体例を挙げよ。
- (10) 生成熱とは何か?
- (11) 硫酸の生成熱を Q として Q を含む熱化学方程式を記せ。
- (12) 各物質の生成熱が分かれば、様々な反応の反応熱を求めることができるのは何故か?
- (13) 化学反応を 1 つ挙げ、それを化学エネルギー (物質エネルギー) の図で示せ。

NaOH を「水ナト」などと呼ぶのは醜い表現なので止めよう!

【 略 解 】

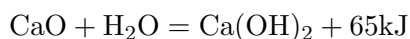
- (1) 各物質は温度・圧力・状態に応じて決まったエネルギーを持っている(ただし、このエネルギーを絶対的に求めるのは非常に難しい。このエネルギーは結合による位置エネルギー、運動エネルギーがトータルされたものだからである)。化学反応に於いて、反応物のエネルギー(化学エネルギー:より正確にはエンタルピー)が生成物のエネルギーよりも大きい場合、その差が熱として周囲に放出される。これが発熱反応である。これとは逆に、生成物のエネルギーの方が反応物よりも大きい場合、反応が進む為には周囲から熱を吸収しなければならない。これが吸熱反応である。吸熱反応が自発的に進めば、反応系の温度は低下することになる。
- (2) 化学反応で出入りする(主に)熱エネルギーを反応熱という。反応熱は注目する反応物 or 生成物 1mol 当たりで表す(kJ/mol)。尚、発熱反応では+を、吸熱反応では-を付けて表す。
- (3) 物質 1mol が完全燃焼するときに放出される反応熱を燃焼熱という。物質 1mol が多量の溶媒に完全に溶解するときに入出入りする反応熱を溶解熱という。中和反応で水 1mol が生成するときに放出される反応熱を中和熱という(中和熱はほぼ等しくなる)。物質 1mol がその成分単体から生成するときに入出入りする反応熱を生成熱という。物質 1mol が蒸発するときに吸収する反応熱を蒸発熱という。他に、水素化熱(水素付加反応により出入りする反応熱)などもある。
- (4) 同一物質では、エネルギーは 気体 > 液体 > 固体 の順である。何故ならば、固体物質を融解するには融解熱が必要になる為である(etc.)。従って、水蒸気が水になるときは、凝縮熱を放出することになる。
- (5) 反応熱(発熱は+・吸熱は-)を付け加えて表した化学反応式を熱化学方程式といい、熱化学方程式では左辺と右辺を等号で結ぶ。尚、化学反応式では係数は、各物質の物質量の比を表す数字であったが、熱化学方程式では係数は物質量を表すことになる。
- (6) 物質の持つエネルギーは状態によっても異なるので、必要に応じて状態を示す記号、(気)or(g)、(液)or(l)、(固)or(s)を添える必要がある。また、同素体については、C(黒鉛)、C(ダイヤモンド)と区別しなければならない場合もある。



- (7) 状態変化については、物質に状態を示す記号を必ず記すことになる。例えば、水(液体)の蒸発は、 $\text{H}_2\text{O}(\text{液}) = \text{H}_2\text{O}(\text{気}) - 44\text{kJ}$ と書く。
水への溶解については、溶媒となる水は H_2O とは書かず、aq(アクア)で示す。例えば、塩化ナトリウムの水への溶解反応は、 $\text{NaCl}(\text{固}) + \text{aq} = \text{Na}^+\text{aq} + \text{Cl}^-\text{aq} - Q \text{ kJ}$ となる。
- (8) 総熱量不変の法則ともいい、一連の化学反応における反応熱(符号を含めて)の総和は、その反応の始めの状態と終りの状態だけで定まり、途中の経路によらないという法則をヘスの法則という。「熱力学第一法則」による。
- (9) $\text{CaO}(\text{固体})$ と塩酸 (HCl_{aq}) を反応させると、 CaO 1mol 当たり 194 kJ 発熱する。



一方、 $\text{CaO}(\text{固体})$ と水を反応させると、 CaO 1mol 当たり 65 kJ 発熱する。



この2つの熱化学方程式より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と塩酸との反応熱は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1mol 当たり 129 kJ になることが分かる。何故ならば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と塩酸との反応は

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}(\text{aq}) = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ であるが、この反応は CaO と塩酸との反応を 2 段階に分けて行わせた場合の 2 段階目の反応に相当するので、ヘスの法則より、全体の反応熱から第 1 段階目の反応熱を引いた値が 2 段階目の反応熱に等しくなければならないからである。

(10) 化合物 1mol をその成分単体から生成するときに入入りする熱 (エネルギー) が生成熱である。

(11) $\text{H}_2 + \text{S}(\text{斜方硫黄}) + 2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + Q$

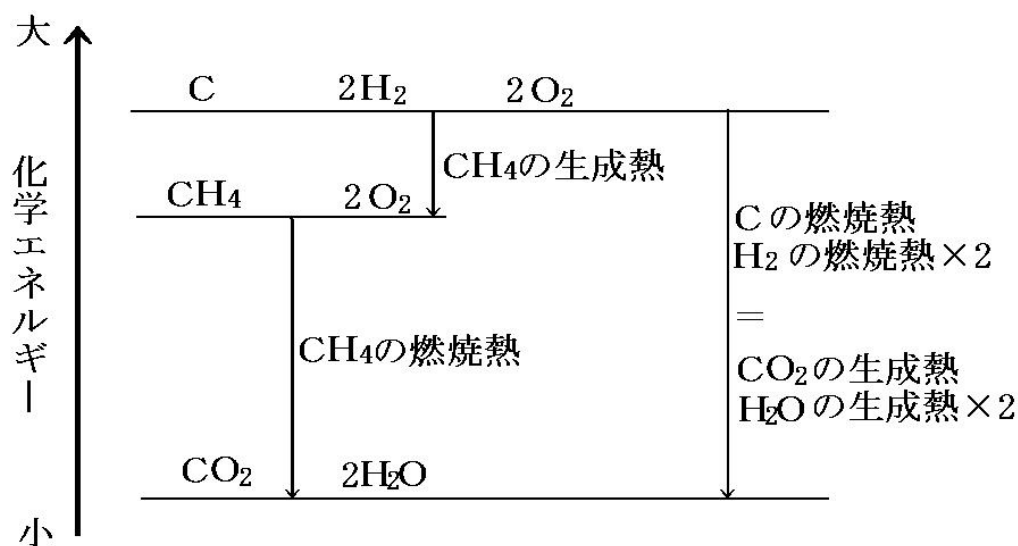
(12) 化学反応ではある元素の単体が別の元素の単体に変化することがないので、各元素の単体のエネルギーを 0 (基準) とすることで、各物質のエネルギーを相対的に決めることができる (化合物 1mol のエネルギーは生成熱の逆符号値になる)。これにより全ての物質のエネルギーを相対的に決定出来ることになるから化学反応の反応熱を求めることができることになる。

例えば、 NaHCO_3 の熱分解の反応熱 Q は

$2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) + 2Q$ で、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ の (標準) 生成熱は 951 kJ/mol, 1131 kJ/mol, 394 kJ/mol, 286 kJ/mol であるから、

$-951 \times 2 = -1131 - 394 - 286 + 2Q$ より、 $Q = -45.5 \text{ kJ/mol}$ となる。

(13)



メタンの燃焼熱を求めたければ、この図よりメタンの生成熱と二酸化炭素及び水の生成熱の値が求められていれば、ヘスの法則から、その差で求まることになる。この図から分かるように、反応熱の差が大切であるので、単体の C (黒鉛) や H_2 、 O_2 の持つ化学エネルギーの絶対値を決めなくとも、生成熱の値から各種反応熱を求めることが可能となるのである。