

熱化学

1. エネルギー

⇒ 物理での定義では、「仕事をする能力」である。(よくわからん。)

化学では、「変化をするために必要な能力」と考えればよい。

エネルギーの大きい(高い)ものは、バンバン周りにちょっかいをだし、バンバン変化をしていく。しかし、変化に伴い、変化する能力を次第に失っていく。最終的には、エネルギーが小さく(低く)なり、周りと反応できなくなっていく。つまりは、エネルギーは自然消費されていく。

このエネルギーの要因が、原子の動き(反応 etc)を支配していると考えられる。つまり、

**物質は、(自分の持っているエネルギーが)
低エネルギー化する方向へと変化していきやすい。**

2. 反応熱

⇒ この世の総エネルギーは保存するという鉄則がある(エネルギー保存則)。物質(モノ)が自分の持っているエネルギーがなくなれば、エネルギーはなくなるのではなく、外に投げ出していると考えられる。(これが起こりやすい)

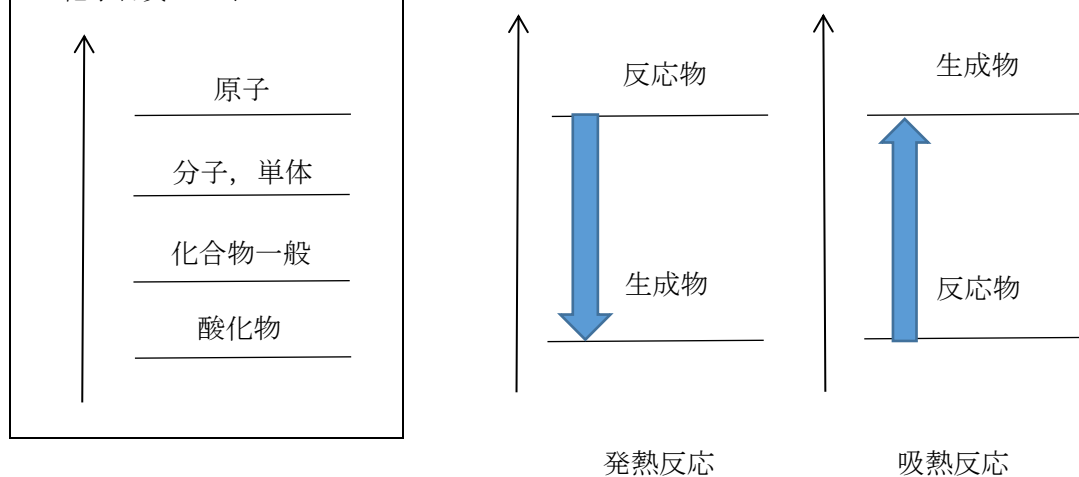
また、逆に高エネルギー化することもなくはない。このときには

言葉ではわかりづらいであろうので、数直線(エネルギー図と呼ぶ。)で示していこう。

◆ エネルギー図

⇒ 物質の持っているエネルギー(運動 E, 結合 E などなど)を数値化し、数直線に表示したもの。

☆ 化学物質のエネルギー



3. 熱化学方程式

⇒ 化学反応の際には熱の出入りが起こる。化学反応式に熱の出入りを付記したもの。普通に化学反応式を書く要領でいいが、以下に気を付ける。

※ 熱化学方程式において

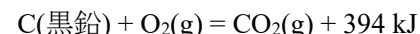
- ① ある物質 A の ~ 熱を書くときは、物質 A の反応係数を必ず“1”にする。(1 mol 当たりをそろえるため。)
- ② (方程式だから) 反応式の“→”を“=”に変え、すべての物質の状態を記述する。(気体液体固体で持っているエネルギーに差がある。)

(例) 水素(気体)の燃焼熱は 286 kJ/mol

4. 反応熱の種類

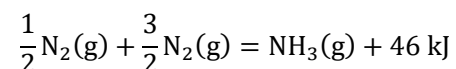
- ① 燃焼熱：物質 1 mol が完全燃焼するときの熱量。

(例) 黒鉛 (C (黒鉛)) の燃焼熱は 394 kJ/mol である。



- ② 生成熱：物質 1 mol が安定な単体から生成するときの熱量。

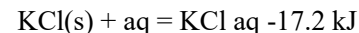
(例) アンモニアの生成熱は 46 kJ/mol である。



- ③ 溶解熱：物質 1 mol が溶媒に溶解するときの熱量。

(水溶媒では、水を化学式で書くと反応するみたいで紛らわしいので aq と表す。)

(例) 塩化カリウム 1mol が多量の水に溶解し、17.2kJ 吸熱。



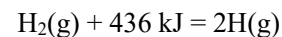
- ④ 蒸発熱：物質 1 mol が蒸発するときに吸収する熱量。

(例) 水の蒸発熱は、44 kJ/mol である



- ⑤ 結合エネルギー：共有結合を 1 mol 切断するのに必要な熱量。

(例) H-H の結合エネルギーは 436kJ/mol である。

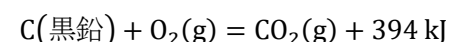
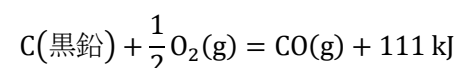


5. ヘスの法則

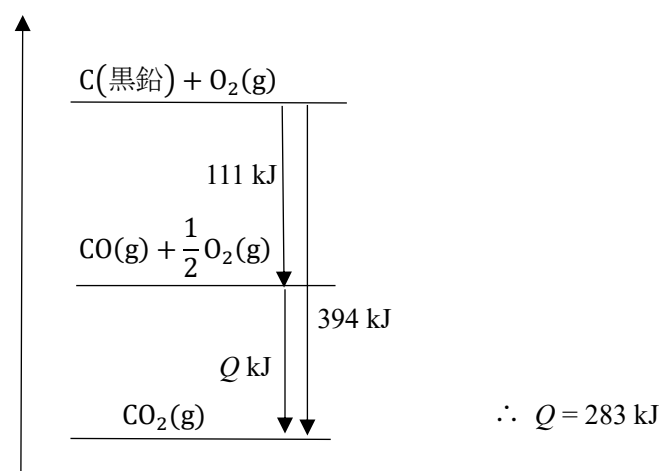
⇒ 物質が変化する際の反応熱の総和は、変化する前と変化した後の物質の状態だけで決まり、反応の経路には関係しない。

(例) 一酸化炭素の生成熱は 111 kJ/mol で、黒鉛の燃焼熱は 394 kJ/mol である。一酸化炭素を燃焼して二酸化炭素になるときの反応熱は？

(解答) まず、それぞれの反応の熱化学方程式は、



そして、この二つをエネルギー図に書きこむと、



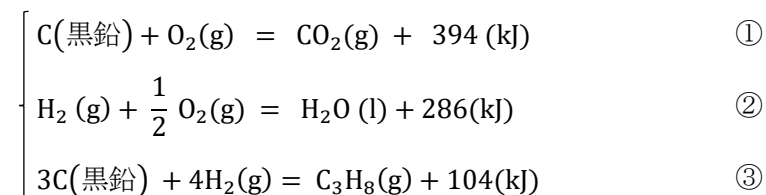
6. 熱化学の問題の解き方

⇒ 与えられた熱化学方程式を連立して、未知の反応の熱量を求める。

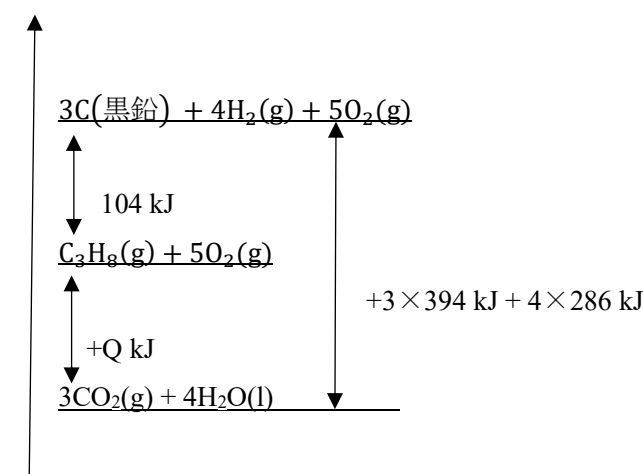
◆ Strategy 1 (エネルギー図を用いる)

- ① 欲しい式を一番初めに立てる。
- ② 一番複雑な式をエネルギー図に書き込む。
- ③ 以下、複雑なものから順番に書きくわえていく。
- ④ ほかの熱化学方程式を書き加え、ヘスの法則を用いる

(例) 次の熱化学方程式をもちいてプロパンの燃焼熱を求めよ。



《Memo》

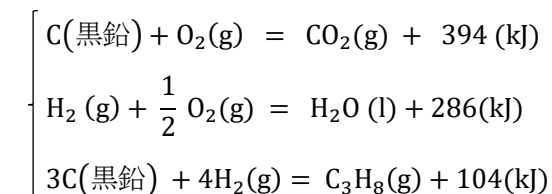


$$\begin{aligned} \therefore Q \text{ kJ} &= 3 \times 394 \text{ kJ} + 4 \times 286 \text{ kJ} - 104 \text{ kJ} \\ &= 2222 \text{ kJ} \end{aligned}$$

◆ Strategy 2 (方程式を連立する)

- ① 最終的にほしい熱化学方程式を先に立てておく。
- ② 与えられている方程式で、化合物に注目し、代入するだけ。
(きちんと計算していくと、数値だけの計算式になる。)

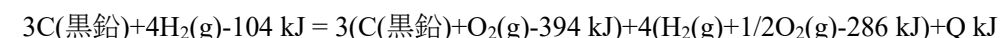
(例) 次の熱化学方程式をもちいてプロパンの燃焼熱を求めよ。



《Memo》



化合物に注目して、この式に代入していくと、

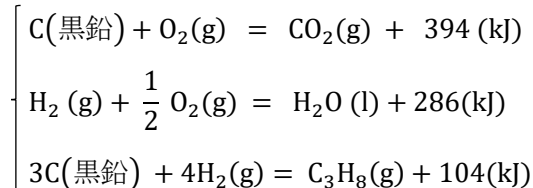


$$\begin{aligned} \therefore Q \text{ kJ} &= 3 \times 394 \text{ kJ} + 4 \times 286 \text{ kJ} - 104 \text{ kJ} \\ &= 2222 \text{ kJ} \end{aligned}$$

◆ Strategy3 (生成熱を用いた裏技, 標準生成エンタルピー)

- ① 欲しい式を一番初めに立てる。
- ② すべての単体を消してしまう。(■ なんて単体消去?)
- ③ 消さずに残ったものを欲しい方程式に代入していけば解ける!

(例) 次の熱化学方程式をもちいてプロパンの燃焼熱を求めよ。

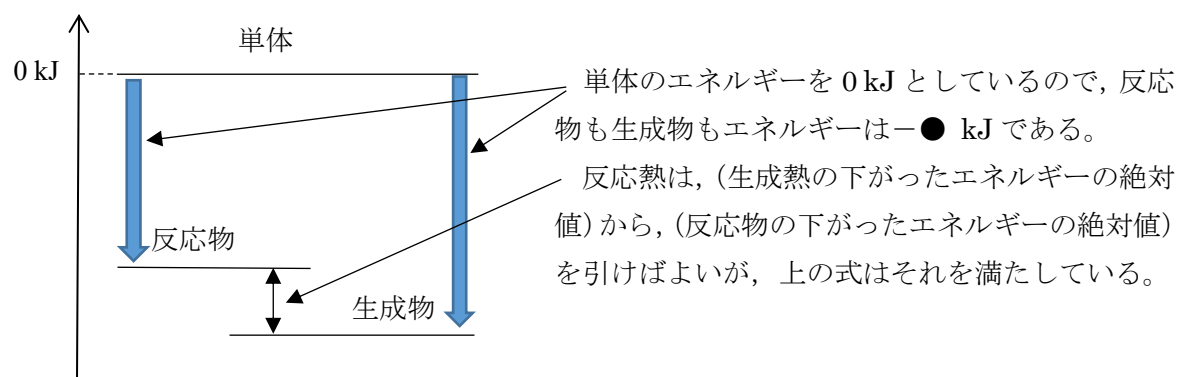


《Memo》



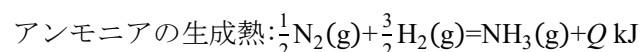
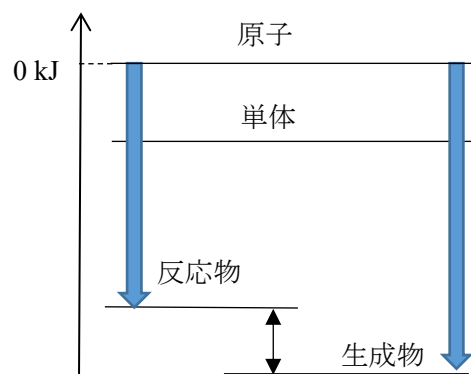
➤ なぜ単体を消去?

⇒ 単体の C(黒鉛)の生成熱の熱化学方程式は, $\text{C(黒鉛)} = \text{C(黒鉛)} + Q \text{ kJ}$ なので, $Q \text{ kJ}$ は 0 kJ である。これより, 単体は 0 kJ であるとする。



➤ 結合エネルギーを問題中に含んだらどうする?

(例題) $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}-\text{H}$ 及び $\text{H}-\text{H}$ の結合エネルギーはそれぞれ 942 , 391 及び 436 kJ/mol である。アンモニアの生成熱を求めよ。



- $\text{N}_2(\text{g}) + 942 \text{ kJ} = 2\text{N}(\text{g})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + 436 \text{ kJ} = 2\text{H}(\text{g})$
- $\text{NH}_3(\text{g}) + 3 \times 391 \text{ kJ} = \text{N}(\text{g}) + 3\text{H}(\text{g})$

(原子状態を消去(∴左より原子を 0 kJ にした方がよい。)) 代入して,

$$Q \text{ kJ} = 48 \text{ kJ}$$

● 熱化学方程式

① 普通の反応熱 (生成熱や燃焼熱) しか含まないとき (単体基準)

⇒ 単体を消去して連立する。(生成熱分だけエネルギーが下がる。)

② 結合エネルギーを含むとき (原子状態基準)

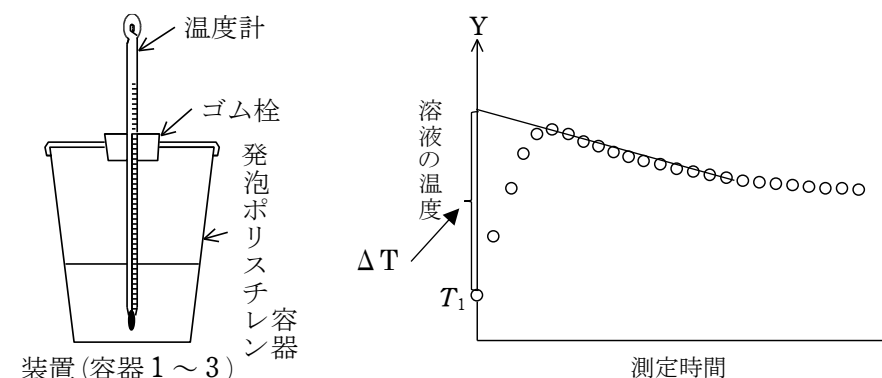
⇒ すべての物質をバラバラにし, 原子状態を消去して連立。(結合エネルギー分エネルギーが下がる。)

※ エネルギー図は熱化学方程式を書いてみて, 式の形からどちらの物質がエネルギーが高い or 低いを考えれば書ける。(時間取られるので, 極力使わない。)

2. 反応熱の測定

⇒ 化学反応の反応熱は, 物質の比熱を利用して, 温度変化から計算をする。

実験装置は発泡ポリスチレン容器など, 外部と熱のやりとりをしにくい容器を用いる。実験では温度変化を時間経過で測定し, グラフを書く。実験では, 水などの熱吸収にタイムラグがあるので, じわじわ温度上昇をする。しかし, 実際発生する反応熱は一瞬であり, タイムラグ間に逃げた熱を考慮した温度変化を用いなければならず, グラフを外挿する。



比熱とは, 1 g の物質を 1°C 上昇させるのに必要な熱量であり, $\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ という単位で表される。この値に質量と温度変化を掛ければ, 熱量が計算できる。

(例) ある水溶液の比熱を $4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ であるとする。この水溶液 200 g が 30°C 温度上昇したとき, 吸収した熱量は何 kJ か。

$$Q = 4.2 (\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})) \times 200 (\text{g}) \times 30 (^\circ\text{C}) = 25200 \text{ J} = 25.2 \text{ kJ}$$

《Memo》