

第9章 反応熱と反応エンタルピー

[この章の学習目標] 反応時に発生する(吸収する)熱に関する知識

(1) 反応熱と反応エンタルピー

反応熱 (heat of reaction) , 反応エンタルピー (enthalpy of reaction) ΔH_r

[問1] (a) 熱力学関係式

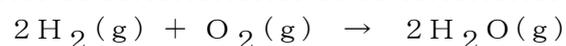
$$d w = -P d V \quad (w: \text{仕事}, P: \text{圧力}, V: \text{体積})$$

$$d U = d q + d w \quad (U: \text{内部エネルギー}, q: \text{熱})$$

$$H \equiv U + P V \quad (H: \text{エンタルピー})$$

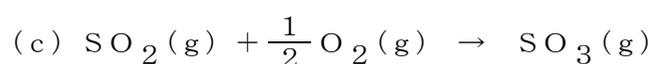
から、体積一定条件下で、次式になることを示せ。

$$\Delta H \equiv q + \Delta(PV)$$

(b) つぎの化学反応をボンベ中で (一定体積の下で) おこなったとき、その発熱量は Q であった (q は系へ入っていく「熱」として表わされるが、 Q は系から外部へ出ていく「発熱量」であることに注意! すなわち、 $q = -Q$ である)。この反応の反応エンタルピー ΔH_r が

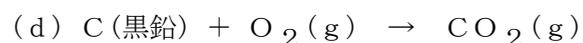
$$\Delta H_r = -Q - RT \quad (R: \text{気体定数}, T: \text{温度})$$

であることを確かめよ。

の反応をボンベ中で (一定体積の下で) おこなったときの発熱量が Q であったときは、

$$\Delta H_r = -Q - \frac{1}{2}RT$$

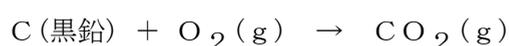
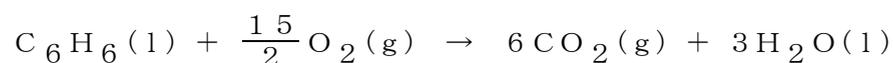
となることを確かめよ。

の反応をボンベ中で (一定体積の下で) おこなったときの発熱量が Q であったときは、

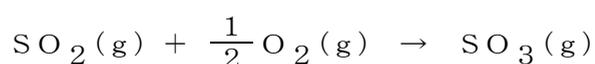
$$\Delta H_r = -Q$$

となることを確かめよ。 [ヒント: 黒鉛の体積は小さいので、 $\Delta(PV) \approx 0$ である。]

[問2] 炭素(黒鉛)が燃えるときの化学反応は、

である。ボンベ中で (一定体積の下で) この反応をおこなったとき、その発熱量は、 25°C で、炭素(黒鉛) 1モルあたり、 393.5 kJ であった。この反応の反応エンタルピー ΔH_r を求めよ。 《 $\Delta H_r = -393.5 \text{ kJ}$ 》[問3] ベンゼン(C_6H_6)の燃焼反応をおこなった。その化学反応は、である。ベンゼンと水は液体、酸素と二酸化炭素は気体である。このときの発熱量は、ボンベ中で (一定体積の下で)、 25°C で、ベンゼン(液体) 1モルあたり、 3263.6 kJ である。このベンゼン燃焼反応の反応エンタルピー ΔH_r を求めよ。 《 $\Delta H_r = -3267.6 \text{ kJ}$ 》

[問4] 二酸化硫黄(気体)が酸素(気体)によって三酸化硫黄(気体)になるときの化学反応は、

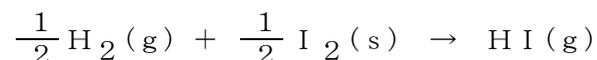
である。このときの発熱量は、一定体積の下、 25°C で、二酸化硫黄(気体) 1モルあたり、 97.0 kJ である。この反応の反応エンタルピー ΔH_r を求めよ。 《 $\Delta H_r = -98.3 \text{ kJ}$ 》

[問5] 水素(気体)と臭素(Br_2 , 気体)が反応して, 臭化水素(HBr , 気体)が生成する。



一定体積の下, 25°C で, 生成した臭化水素(気体)1モルあたり, 66.9kJ の発熱反応であった。この反応の反応エンタルピー ΔH_{r} を求めよ。 《 $\Delta H_{\text{r}} = -66.9\text{kJ}$ 》

[問6] 水素(気体)とヨウ素(I_2 , 固体)が反応して, ヨウ化水素(HI , 気体)が生成する。



一定体積の下, 25°C で, 生成したヨウ化水素(気体)1モルあたり, 24.7kJ の熱を吸収した。この反応の反応エンタルピー ΔH_{r} を求めよ。 《 $\Delta H_{\text{r}} = 25.9\text{kJ}$ 》

[問7] 五塩化リン(PCl_5 , 気体)が, 三塩化リン(PCl_3 , 気体)と塩素(Cl_2 , 気体)に分解するときの反応は,



である。一定体積の下, 25°C で, 五塩化リン(気体)1モルあたり, 90.0kJ の熱を吸収した。この反応の反応エンタルピー ΔH_{r} を求めよ。 《 $\Delta H_{\text{r}} = 92.5\text{kJ}$ 》

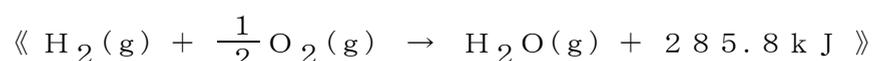
(2) 熱化学方程式

熱化学方程式 (thermochemical equation)

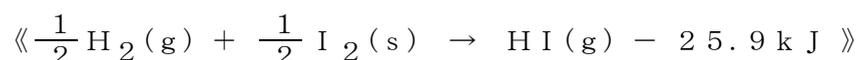
[問8] 炭素(黒鉛)を燃やすと二酸化炭素(気体)が生じる。この反応で, 炭素(黒鉛)1molが反応するときの反応エンタルピー ΔH_{r} は, -393.5kJ である。この反応の熱化学方程式を書け。



[問9] 水素(気体)と酸素(気体)から水(気体)が生成する反応では, 1molの水素についての反応エンタルピー ΔH_{r} は, -285.8kJ である。この反応の熱化学方程式を書け。



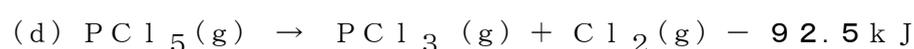
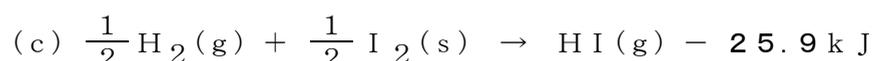
[問10] 水素(気体)とヨウ素(I_2 , 固体)が反応して, ヨウ化水素(HI , 気体)が生成する。生成するヨウ化水素1molあたりの反応エンタルピー ΔH_{r} は, 25.9kJ である。この反応の熱化学方程式を書け。



(3) 発熱反応と吸熱反応

発熱反応 (exothermic reaction), 吸熱反応 (endothermic reaction)

[問11] つぎの値を持っている反応, または熱化学方程式で表される反応について, 発熱反応か吸熱反応かを示せ。

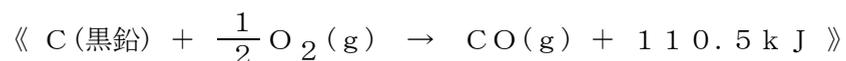
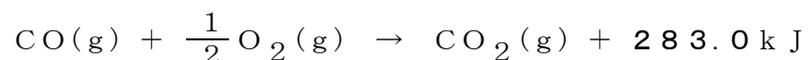
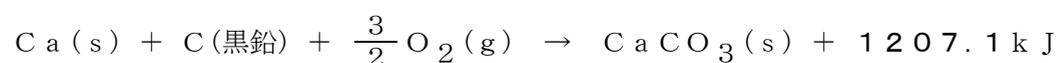
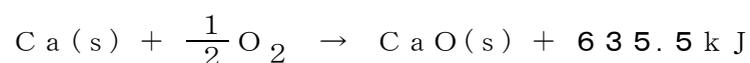
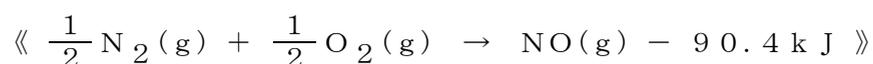


《 発熱反応, 発熱反応, 吸熱反応, 吸熱反応 》

(4) ヘスの法則

ヘスの法則 (Hess's law), エネルギー保存の法則 (law of conservation of energy)

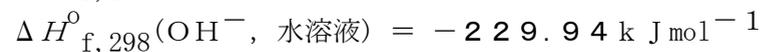
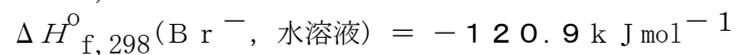
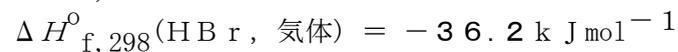
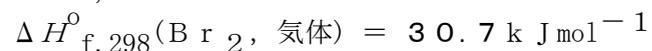
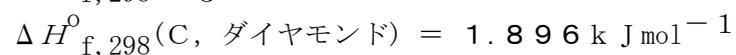
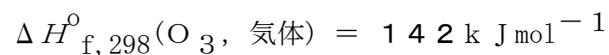
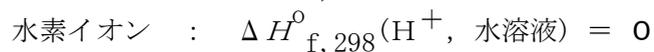
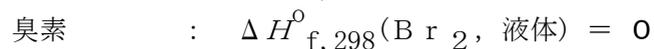
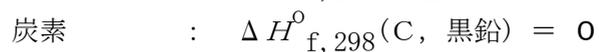
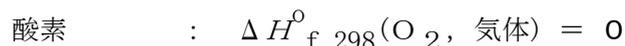
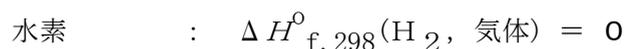
[問12] つぎの熱化学方程式から, 炭素と酸素が反応して一酸化炭素が生成する熱化学方程式を書け。

[問13] 化学反応 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ の熱化学方程式を, つぎの熱化学方程式から求めよ。[問14] 化学反応 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$ の熱化学方程式を, つぎの熱化学方程式から求めよ。

(5) 標準生成エンタルピー

標準生成エンタルピー (standard enthalpy of formation) ΔH_f°

[補足1] 標準生成エンタルピー

 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 基準: 25°C, 1 atm, 各元素の安定な単体 (及び, 水溶液中の H^+)

[問15] (a) 熱力学関係式

$$d w = -P d V$$

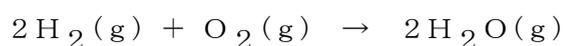
$$d U = d q + d w$$

$$H \equiv U + P V$$

から、圧力一定条件下で、次式になることを示せ。

$$\Delta H \equiv q$$

(b) つぎの化学反応を一定圧力 (たとえば, 1 atm) の下でおこなったとき, その発熱量は Q であった。



この反応の反応エンタルピー ΔH_{r} が

$$\Delta H_{\text{r}} = -Q$$

であることを確かめよ。

(c) $\text{CO}_2(\text{g})$ の標準生成エンタルピーは, 25°C , 1 atm で $\text{C}(\text{黒鉛}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ の発熱量が Q であるとき,

$$\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -Q$$

であることを示せ。

(d) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成エンタルピーは, 25°C , 1 atm で $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の発熱量が Q であるとき,

$$\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -\frac{1}{2} Q$$

であることを示せ。

[問16] 液体の臭素(Br_2)が, 25°C で蒸発するとき, 1 molあたり 30.7 k J の気化熱を吸収する。気体の臭素(Br_2)の標準生成エンタルピー $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ$ を求めよ。

$$\langle \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{Br}_2(\text{g})) = 30.7 \text{ k J mol}^{-1} \rangle$$

[問17] 斜方硫黄(S , 固体)は, 25°C で1 molあたり 0.30 k J の熱を吸収して, 単斜硫黄(S , 固体)に相転移する。硫黄は, 斜方硫黄が安定な単体である。単斜硫黄の標準生成エンタルピー $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ$ を求めよ。

$$\langle \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{斜方硫黄}(\text{s})) = 0.30 \text{ k J mol}^{-1} \rangle$$

[問18] つぎの熱化学方程式から, 二酸化炭素(気体)の標準生成エンタルピー $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ$ を求めよ。



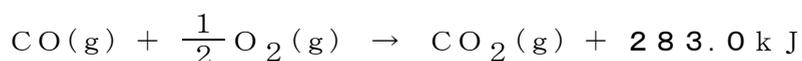
$$\langle \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.5 \text{ k J mol}^{-1} \rangle$$

[問19] つぎの熱化学方程式から, 二酸化窒素(気体)の標準生成エンタルピー $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ$ を求めよ。



$$\langle \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) = 33.9 \text{ k J mol}^{-1} \rangle$$

[問20] つぎの熱化学方程式から, 一酸化炭素(気体)の標準生成エンタルピー $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ$ を求めよ。



$$\langle \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}(\text{g})) = -110.4 \text{ k J mol}^{-1} \rangle$$

[問21] つぎの熱化学方程式から、一酸化窒素(気体)の標準生成エンタルピー $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ を求めよ。



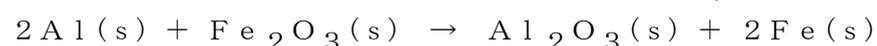
$$\langle \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NO}(\text{g})) = 90.4 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

[問22] つぎの問いに答えよ。

(a) 圧力一定の下で, ある反応の発熱量 Q がその反応のエンタルピー変化と等しいこと, すなわち, $Q = -\Delta H_{\text{r}}$ であることを, 定義式などから確認せよ。

(b) 二酸化炭素の 25°C での標準生成エネルギーは $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -393.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。温度 25°C , 圧力一定の下で, 1 mol の黒鉛を燃焼したときに 発生する熱 が 393.4 kJ であることを確かめよ。

[問23] 金属アルミニウム(A1)と酸化鉄(III)(Fe_2O_3)を混合して反応させると, 酸化アルミニウム(Al_2O_3)と金属鉄(Fe)が生成し, 多量の熱が発生する。金属アルミニウム 2 mol と酸化鉄(III) 1 mol を反応させたとき, 25°C , 圧力一定の下で 発生する熱を, 以下に示した標準生成エンタルピー $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ の値をもちいて計算せよ。

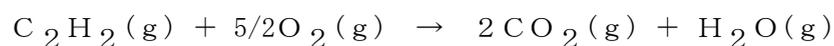


$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -822.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = -1669.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle 847.6 \text{ kJ} \rangle$$

[問24] アセチレン(C_2H_2 , 気体)を燃やすときの反応は, 次式で与えられる。



つぎの場合について, 25°C , 圧力一定の下で 発生する熱を求めよ。ただし, 各物質の標準生成エンタルピー $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ の値を, 以下に示す。

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 226.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(原子量 H=1.008, C=12.011)

(a) アセチレン 1 mol

(b) アセチレン 10.00 g

$$\langle 1254.2 \text{ kJ}, 481.6 \text{ kJ} \rangle$$