

第3章 物質の変化と平衡

入門化学13

化学反応とエネルギー変換

1. エネルギーの変換と保存
2. 化学反応と熱エネルギー
3. ヘスの法則



7月19日課題の説明

白金電極を用いて、硝酸銀 (AgNO_3) 溶液を0.1Aの一定電流で60分電気分解した。(Ag: 107.9)

- (1) 流れた電気量は何 C (クーロン)か？
- (2) 陰極と陽極で生成する物質はそれぞれ何か？
- (3) 陰極に生成(析出)する物質の物質量 (mol) と質量 (g) を求めよ。

なおファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C / mol}$ である。

(1)

1 C は、1 A（アンペア）の電流が1 秒間流れたときの電気量である。

$$\text{電気量 [C]} = \text{電流 [A]} \times \text{時間 [s]}$$

0.1 [A] の定常電流を60分 = 60×60 [s]流すと、

$0.1 \times 60 \times 60 = 360$ [C] の電気量に相当し、

$$360 / (9.65 \times 10^4) = 3.73 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

の電子が関わる酸化反応または還元反応を引き起こす。

ファラデー定数

(2)

陽極での反応

- Ag^+ が電子を受け取り金属の銀に還元される。
- $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Ag は非常にイオン化傾向が小さいため。

陰極での反応

- H_2O が電子を奪われて O_2 に酸化される。
- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

溶液中の NO_3^- はそれ以上酸化されない。

(3)

(1) の計算結果から

陽極では

3.73×10^{-3} [mol] の電子が関わる還元反応が引き起こされる。



Ag の原子量は 107.9 なので

$107.9 \times 3.73 \times 10^{-3} = 402 \times 10^{-3}$ [g] の銀が析出する。

第3章 物質の変化

1節 化学反応と熱

昔の人は、寒い日には火にあたり、風邪で熱があると氷で冷やした。現在、私たちは、使い捨てカイロや冷却パックを手軽に用いている。いずれも、物質が化学変化したときや、状態変化したときの熱の出入りを利用している。

気象の変化（雨、風、台風など）も、地球の表面での熱の分布と大きく関連している。

温度 セ氏温度

セ氏温度

1 atm (1013 hPa) で水が凍る温度・・・0 °C

1 atm (1013 hPa) で水が沸騰する温度・・・100 °C

その差を100等分して1°Cの温度差を定めた。

1°Cの温度差を1ケルビン（記号K）という。

華氏温度 (°F) 参考

温度の表し方としては他に華氏温度 (°F) もあります。

人間の生活感覚により近くなるように設定された温度のようです。

人の高めの体温 (37.8°C) を 100°F、野外で測定できた最も低い温度 (-17.8°C) を 0°F としたそうです。

$$[°C] = ([°F] - 32) \times 5/9$$

考案したのはドイツ人の Fahrenheit 氏 (1686-1736) です。華氏温度を 1724 年に提唱。

温度 絶対温度

絶対温度

温度の下限 = 絶対零度 ・ ・ - 273 °C

絶対零度を原点にした温度目盛りを絶対温度といい、単位には 1 ケルビン（記号 K）を用いる。

セ氏温度 t [°C] と絶対温度 T [K] の間には、

$$T [K] = t [°C] + 273$$

の関係がある。

熱量

高温の物質と低温の物質の接触 →

熱の移動 → 同じ温度になる。

接触した二つの物質の温度が等しくなると、熱の移動は起こらなくなる。

移動した熱の量を熱量という。

熱量はジュール（記号 J ）という単位で表す。

以前は、 1 g の水の温度を 1 K 上げるのに必要な熱量である 1 カロリー (cal) を基準とした。

$$1\text{ cal} \approx 4.18\text{ J}$$

熱の移動



図2 熱の移動と水の温度変化

比熱

物質 1 g の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱量を比熱という。

その単位は

ジュール毎グラム毎ケルビン（記号 $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ）

比熱は物質により異なり、

水では $4.18 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ である。

比熱 $c [\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})]$ 、質量 $m [\text{g}]$ の物質の温度を $t [\text{K}]$ 上昇させるのに必要な熱量 $Q [\text{J}]$ は、

$$Q [\text{J}] = m c t [\text{J}]$$

エネルギー

物質が他の物体を動かしたり、変形させたりする能力をエネルギーという。

位置エネルギー

運動エネルギー

熱エネルギー

熱という形で物質に出入りするエネルギー
その量を熱量という。

化学エネルギー p.156

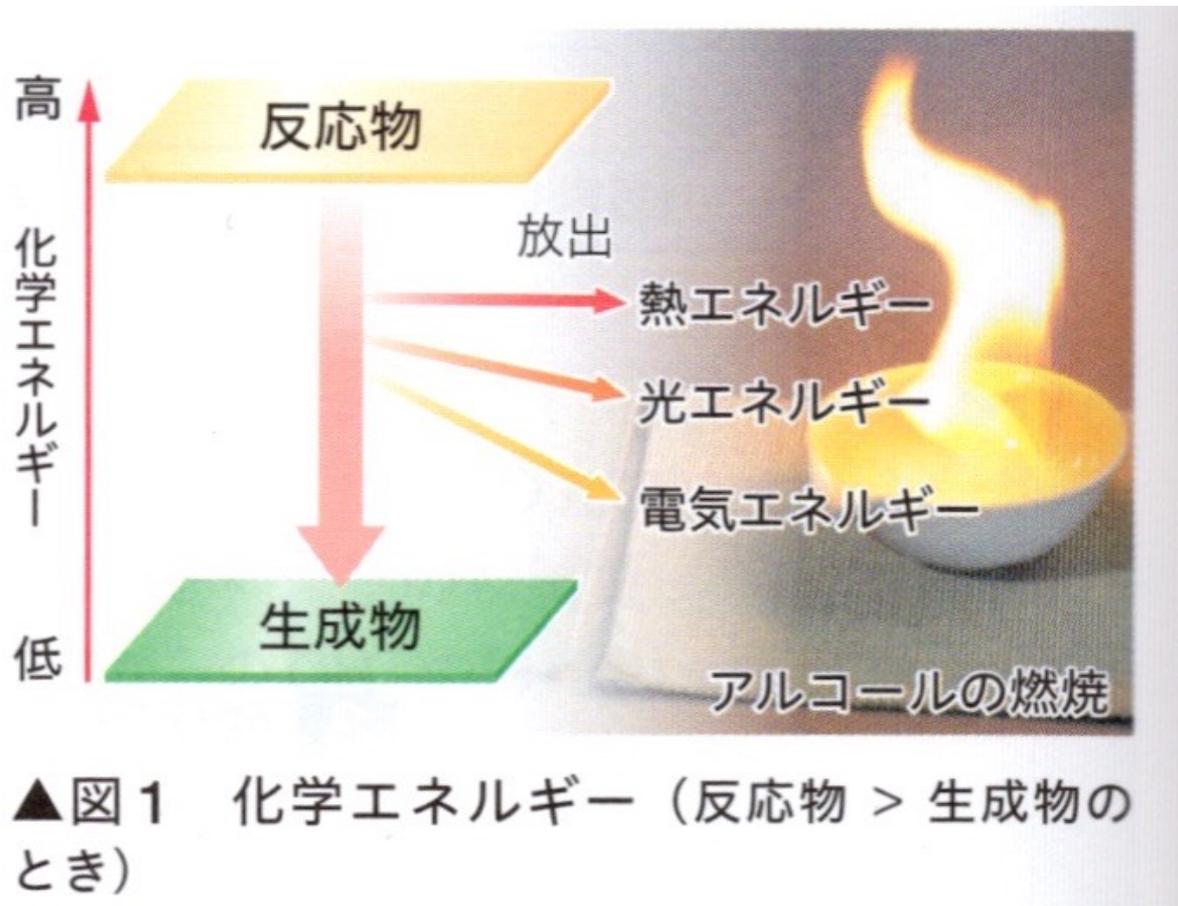
物質が持つ固有のエネルギー。

燃焼などの化学反応によって、物質を構成する粒子間の結合が変化すると化学エネルギーも変化する。

したがって、化学反応において、反応物と生成物の持つ化学エネルギーは異なることが多い。

化学エネルギーの変換

化学反応が起こると、化学エネルギーは熱エネルギーなどに変換される。



▲図1 化学エネルギー（反応物 > 生成物のとき）

化学反応と熱 p. 157

発熱反応

例：メタンの燃焼



熱エネルギーを放出する反応

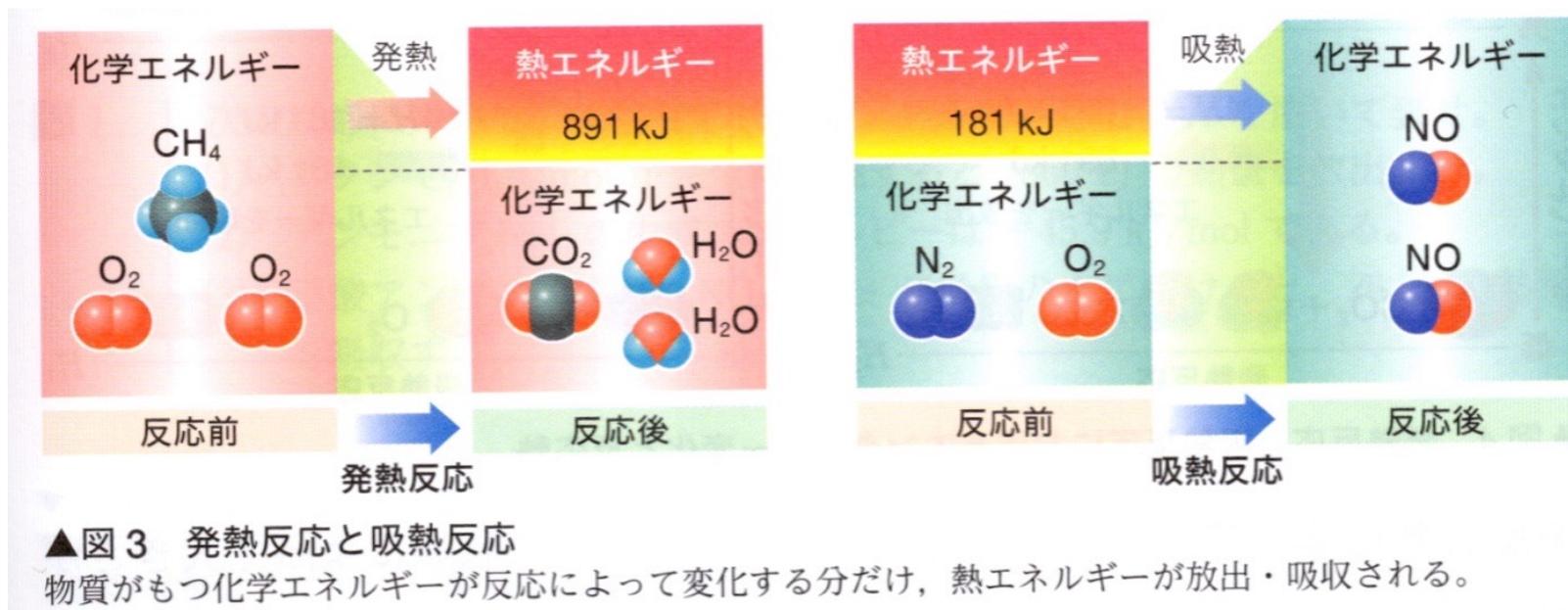
吸熱反応

例：窒素と酸素が反応して一酸化窒素になる。



熱エネルギーを吸収する反応

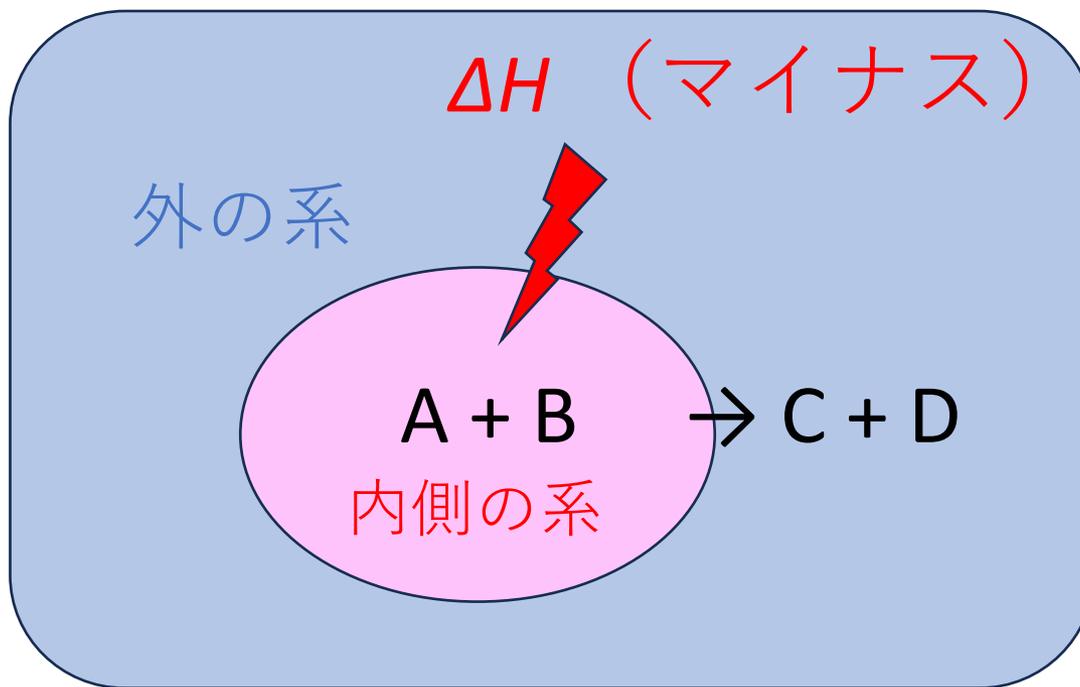
発熱反応と吸熱反応 p.157



▲図3 発熱反応と吸熱反応

物質がもつ化学エネルギーが反応によって変化する分だけ、熱エネルギーが放出・吸収される。

エンタルピーの変化



発熱反応では、反応物からなる内側の系から、生成物がある外の系にエネルギーが放出されているのでその値はマイナスで表す。

吸熱反応ではその逆。

移動するのは熱ばかりでなく、外への仕事も含んでいるので「エンタルピー」という用語を使う。

反応熱 p. 157下

化学反応の進行にともなって放出または吸収される熱エネルギーを反応熱という。

物質は固有の化学エネルギーを持っている。

反応物が持っている化学エネルギーと生成物が持っている化学エネルギーの差が反応エンタルピーであり、その大部分が反応熱である。

エネルギーの表し方

定温・定容状態におけるエネルギー
内部エネルギー U

定温・定圧状態におけるエネルギー
エンタルピー = 内部エネルギー + 仕事

$$H = U + PV$$

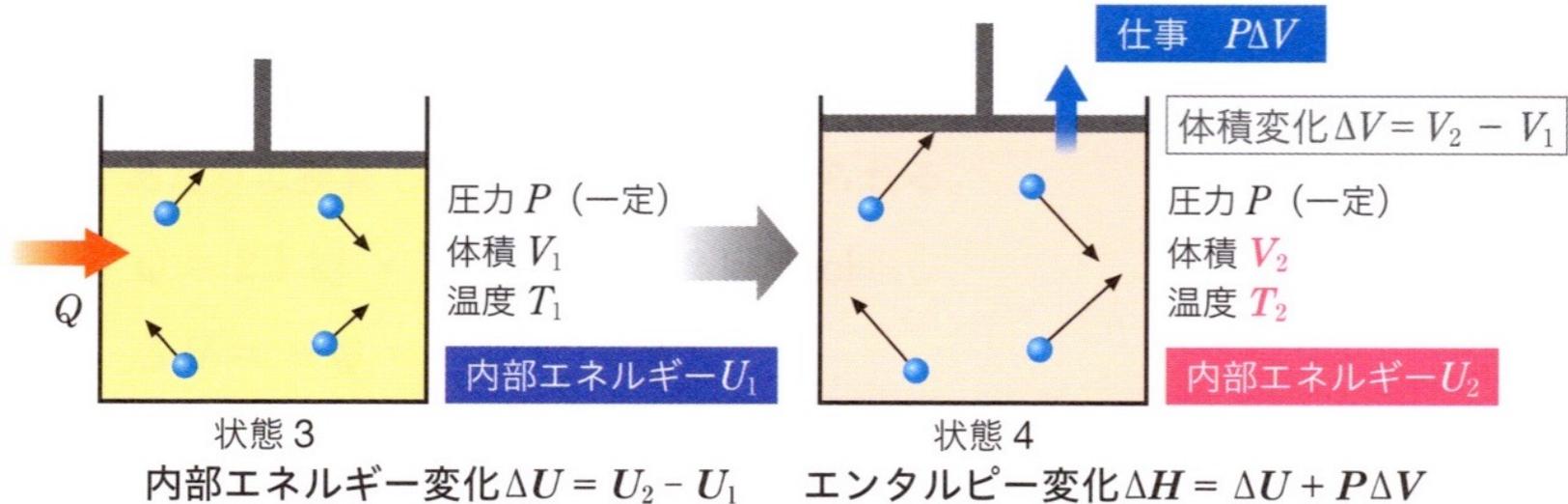
反応熱は ΔU または ΔH を用いて表されるが、
化学実験は一般に圧力一定（大気圧下）で行われるので、
エンタルピー変化(ΔH)が使われることが多い。

内部エネルギー変化とエンタルピー変化の関係

$$Q = \Delta U + P\Delta V$$

系に加えられた熱エネルギー Q はエンタルピー変化 ΔH と等しいことから、 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ となる。よって、エンタルピー H は、内部エネルギー U と PV から次のように定義される。

$$H = U + PV$$

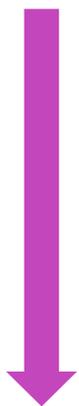


反応熱とエンタルピー変化

- エンタルピー (H) とは、一定圧力における物質のエネルギー状態を示す物質質量。
- エンタルピー変化 (ΔH) とは、反応の前後におけるエンタルピーの変化量である。
- 発熱反応 $\Delta H < 0$
- 吸熱反応 $\Delta H > 0$

発熱反応 p. 158

反応物： $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$ 高エネルギー状態



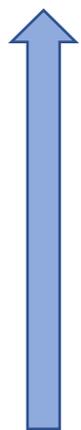
発熱 → 891 kJ を放出

$$\Delta H = -891 \text{ kJ}$$

生成物： $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 低エネルギー状態

吸熱反応 p. 158

生成物： 2 NO 高エネルギー状態



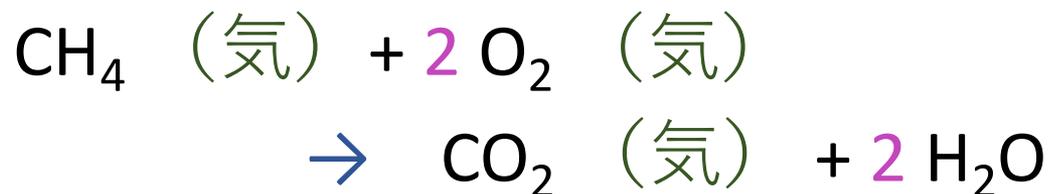
吸熱 ← 181 kJ

$\Delta H = +181 \text{ kJ}$

反応物： $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 低エネルギー状態

反応エンタルピーの表し方

p. 158



(気) は物質の状態を示す。他に (液)、(固) など。

係数には物質質量 (mol) を用いる。

反応式に添えて $\Delta H = -891 \text{ kJ}$ と書く。

状態を示す添字

(気体) → (g) : gas

(液体) → (l) : liquid

(固体) → (s) : solid

(水溶液) → (aq) : aqua ラテン語

多量の水を示す場合は aq だけで示す。

いろいろな反応エンタルピー

p.158 下～

反応エンタルピーの中には、反応の種類によって特別な名前を持つものがある。

燃焼エンタルピー

生成エンタルピー

中和エンタルピー

溶解エンタルピー

燃焼と生成

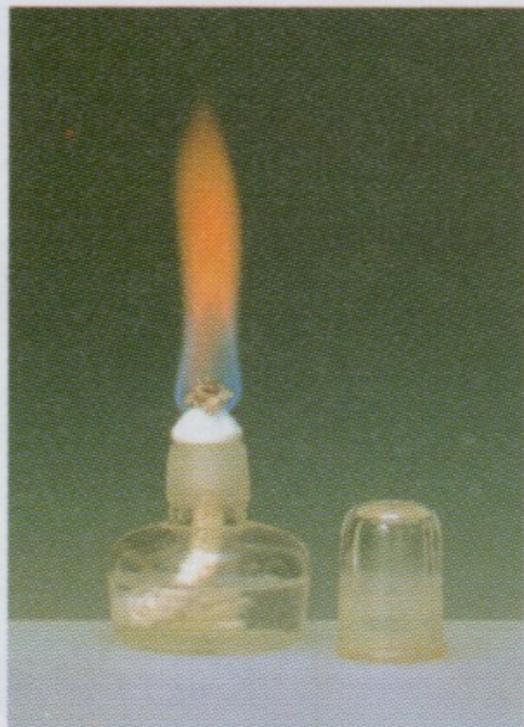


図5 メタノールの燃焼

$$\Delta H = -726 \text{ kJ}$$

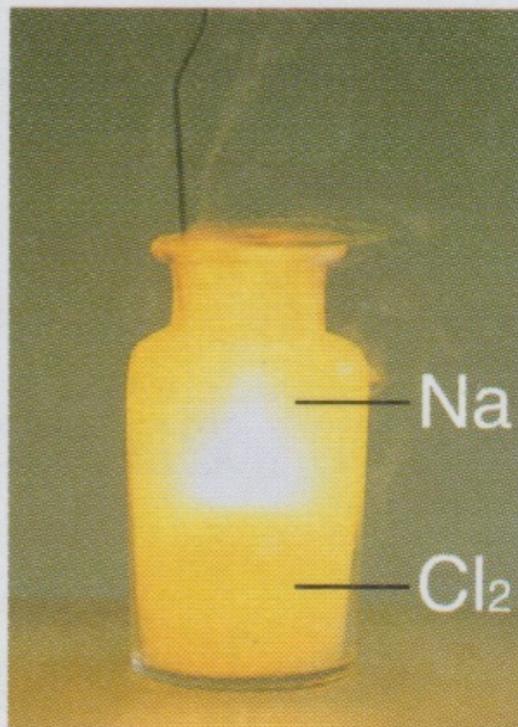


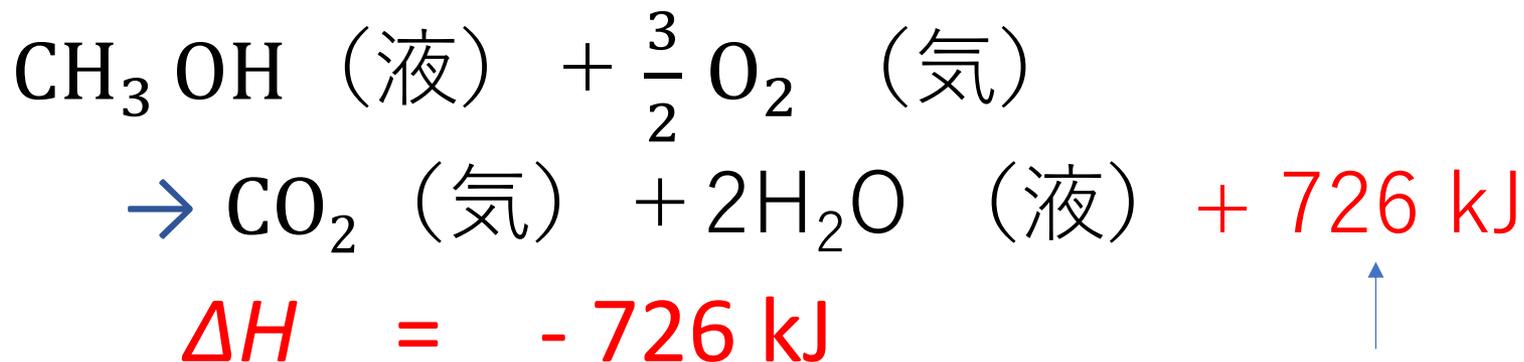
図6 塩化ナトリウムの生成

$$\Delta H = -411 \text{ kJ}$$

燃焼エンタルピー

p.158 下

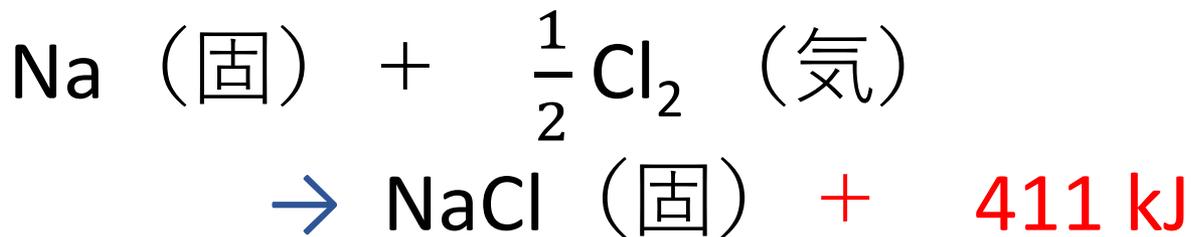
1 mol の物質が完全燃焼するときの反応エンタルピー変化。



↑
熱化学反応式における表し方。新版では使わなくなった。

生成エンタルピー p.159 上

1 mol の物質がその成分元素の単体から生成するときの反応エンタルピー変化。



$$\Delta H = -411 \text{ kJ}$$

↑
熱化学反応式における表し方。新版では使わなくなった。

中和と溶解



$$\Delta H = -55.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -95 \text{ kJ}$$

中和エンタルピー

p.159

酸と塩基の中和反応によって1 molの水が生成するときの反応エンタルピー。



$$\Delta H = -55.8 \text{ kJ}$$

熱化学反応式における表し方。新版では使わなくなった。

aq または(aq) はラテン語の水(aqua)を略したものである。すなわちHCl aq は塩化水素の水溶液（塩酸）を意味する。

また、aq だけの場合は多量の水を示す。

溶解エンタルピー

p.159

1 mol の物質が多量の溶媒に溶解するときの反応エンタルピー。

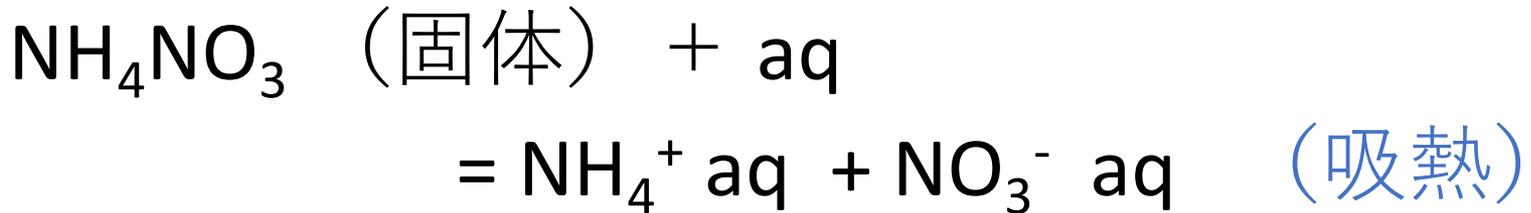


$$\Delta H = -95 \text{ kJ}$$

熱化学反応式における表し方。新版では使わなくなった。

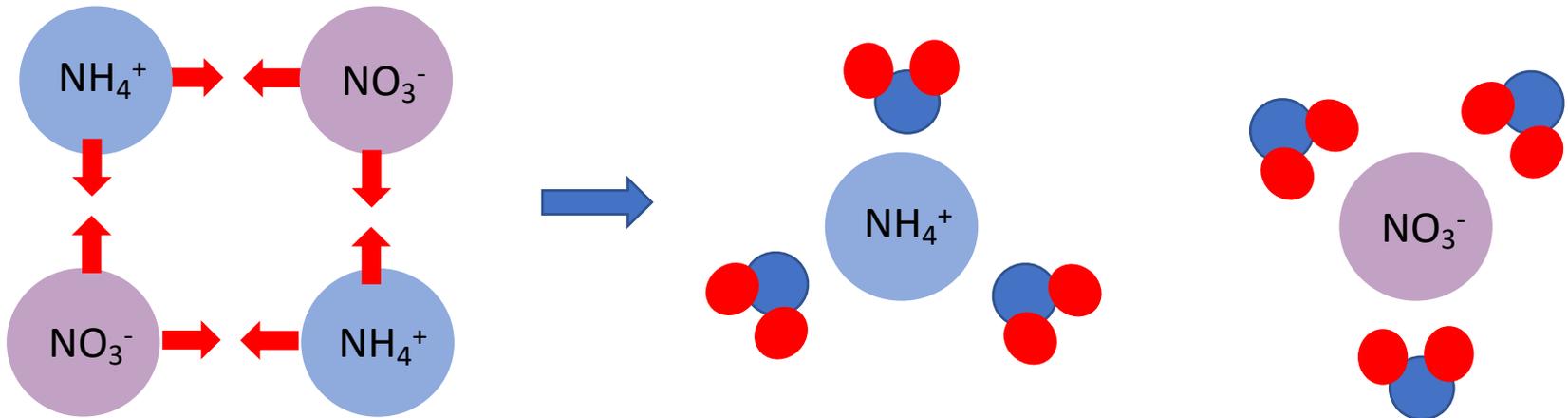
物質によって、マイナス (吸熱) の場合もある。

硝酸アンモニウムの溶解



$$\Delta H = +26 \text{ kJ}$$

格子エンタルピー >> 溶媒和エンタルピー



燃焼エンタルピー

溶解エンタルピー

物質	ΔH	物質	ΔH
(状態)	[kJ/mol]	(状態)	[kJ/mol]
H ₂ (気)	-286	NH ₃ (気)	-34
C (黒鉛)	-394	NaOH (固)	-45
CO (気)	-283	HCl (気)	-75
CH ₄ (気)	-891	H ₂ SO ₄ (液)	-95
CH ₃ OH (液)	-726	NaCl (固)	+ 3.9
C ₃ H ₈ (気)	-2219	NH ₄ NO ₃ (固)	+ 26

状態変化とエンタルピー変化

p.161

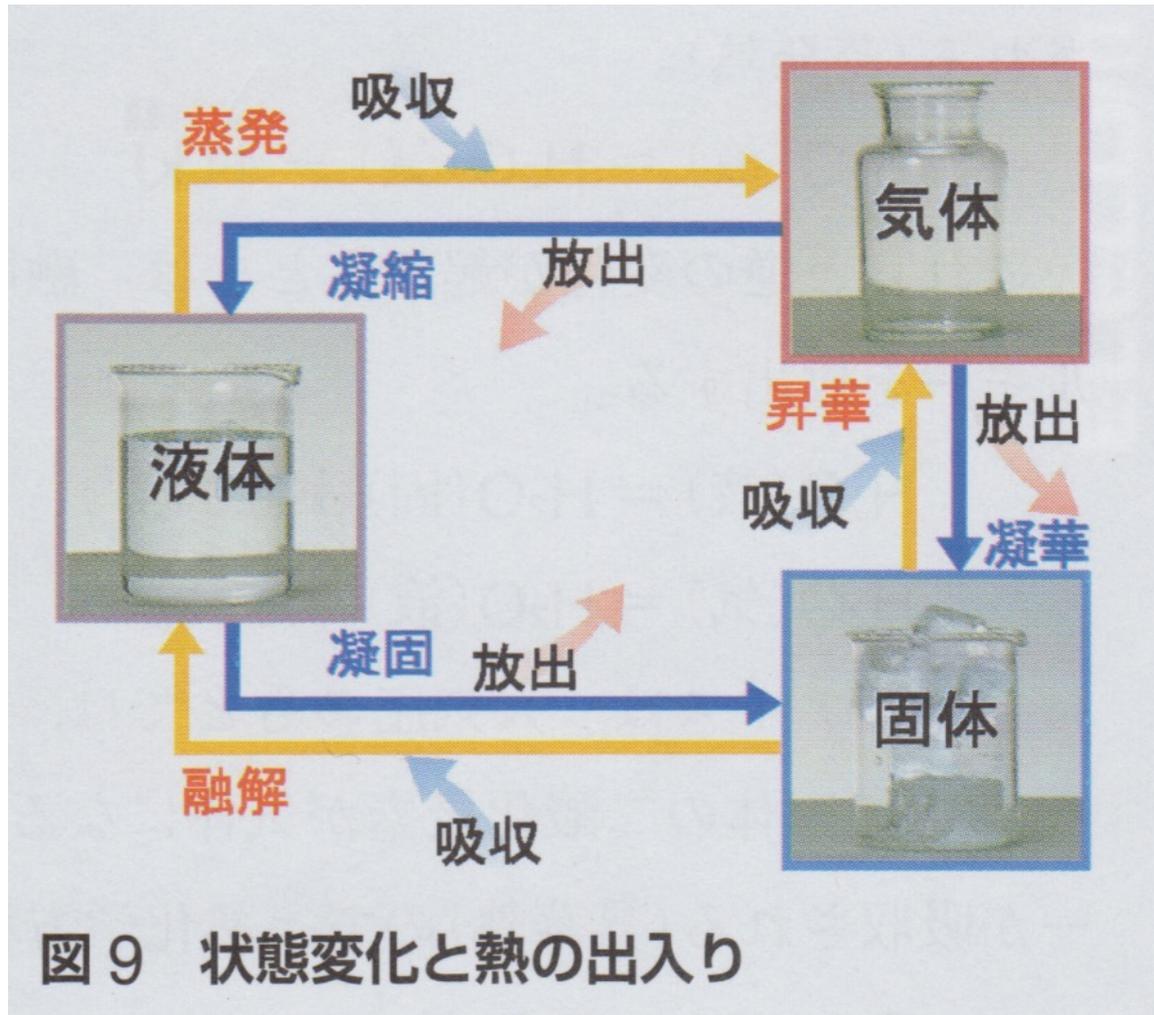
すべての物質には、固体、液体、気体の3つの状態がある。これらを物質の三態という。

第2章1節でも説明している。P.96-97

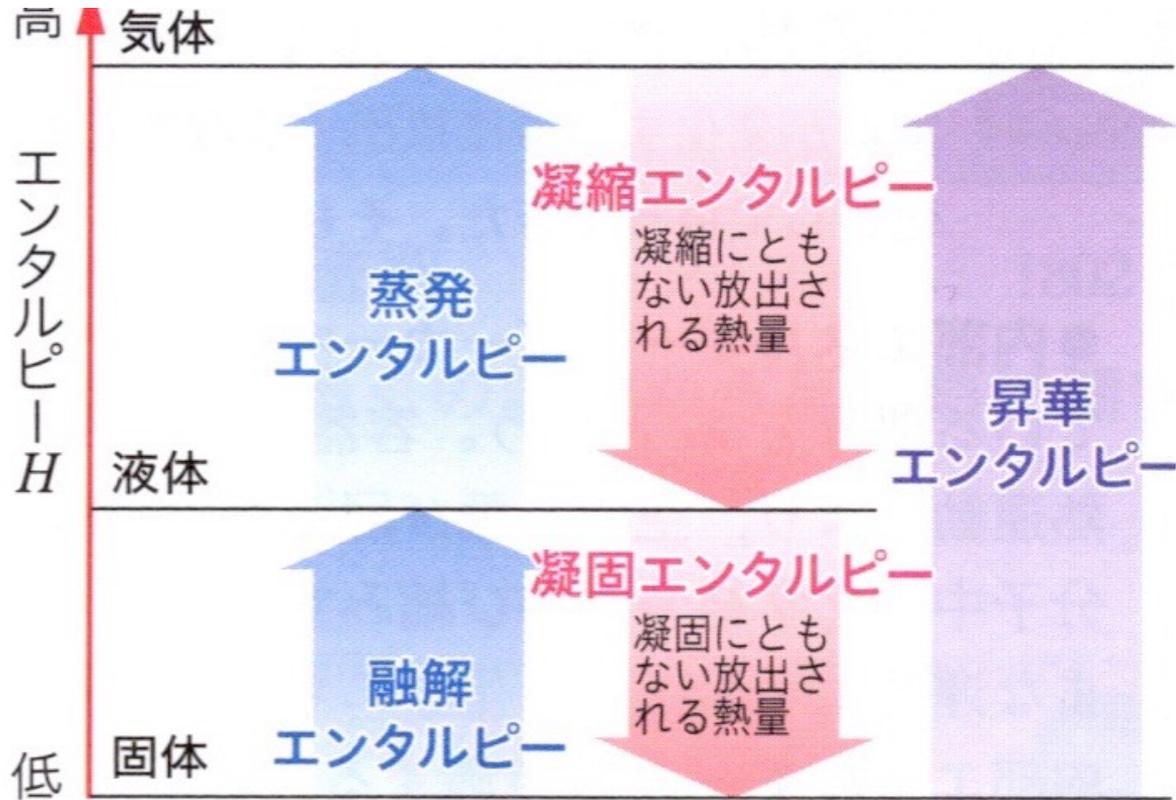
一定量の物質の融解や蒸発などの状態変化には、それぞれの物質によって決まった大きさの熱量を必要とする。

- 融解エンタルピー
- 蒸発エンタルピー
- 昇華エンタルピー

状態変化と熱の出入り



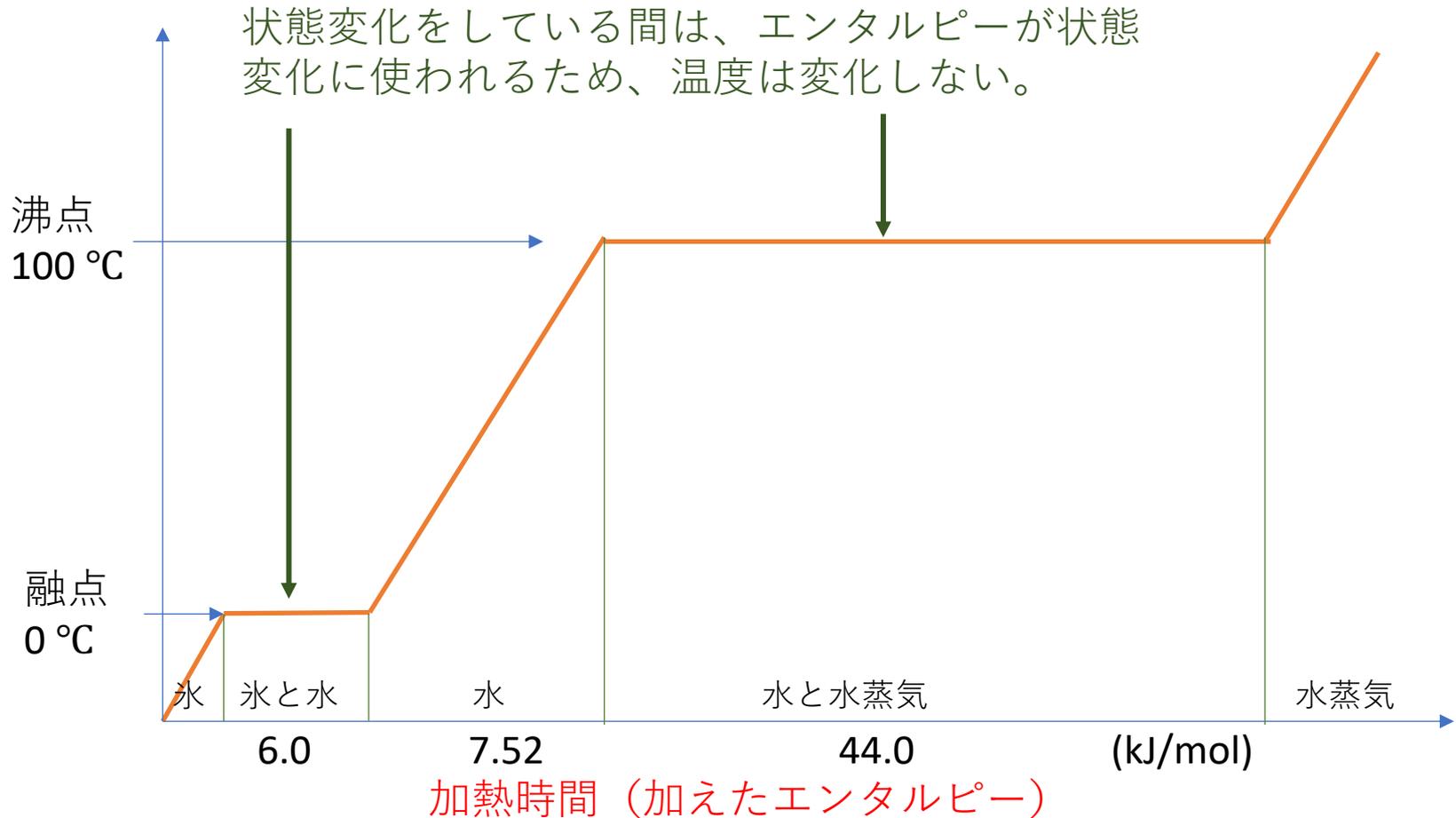
水の状態変化とエンタルピー変化



▲図 9 H₂Oの状態変化

状態変化とエンタルピー変化

大気圧の下で氷に熱エネルギーを加えていくときのようす



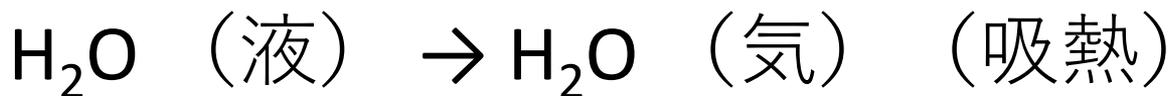
融解、蒸発、昇華の際のエンタルピー変化 p.161

融解熱の例 (氷から水へ)



$$\Delta H = 6.0 \text{ kJ/mol}$$

蒸発熱の例 (水から水蒸気へ)



$$\Delta H = 44 \text{ kJ/mol}$$

昇華熱の例 (ドライアイス CO_2)

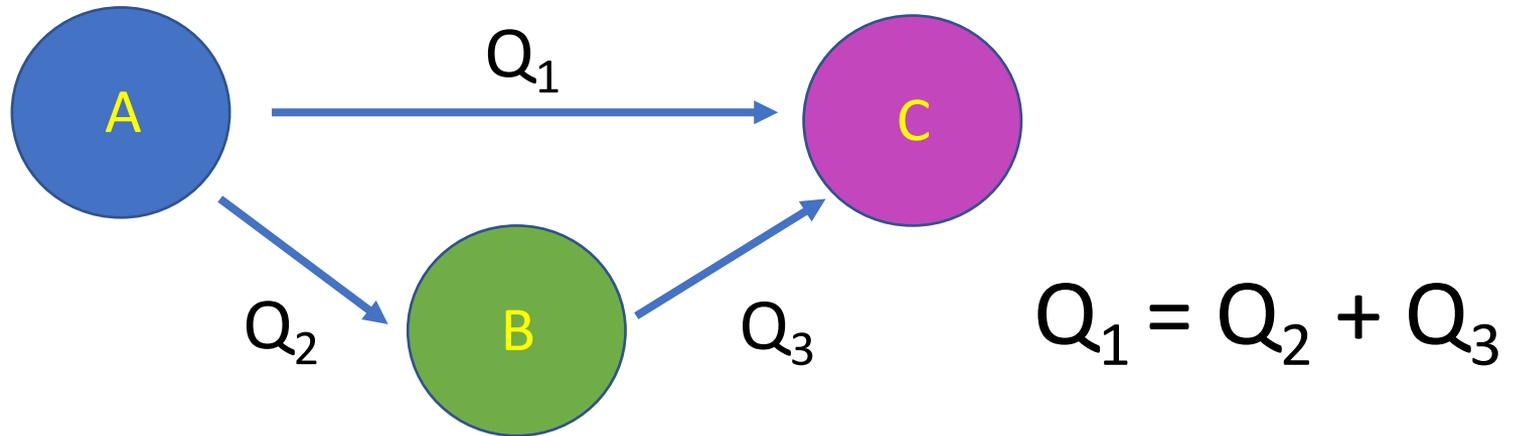


$$\Delta H = 25 \text{ kJ/mol}$$

ヘス(1802-1850)の法則 p.163

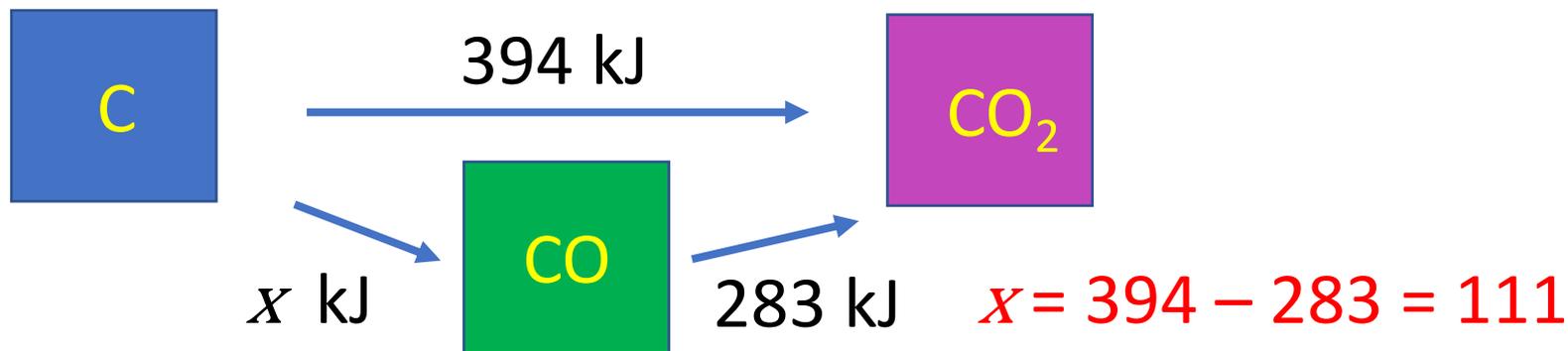
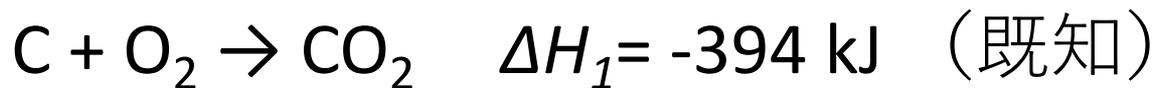
総熱量保存の法則

物質が変化する際の反応熱の総和は、変化する前の状態と変化した後の状態だけで決まり、その変化の経路には無関係である。

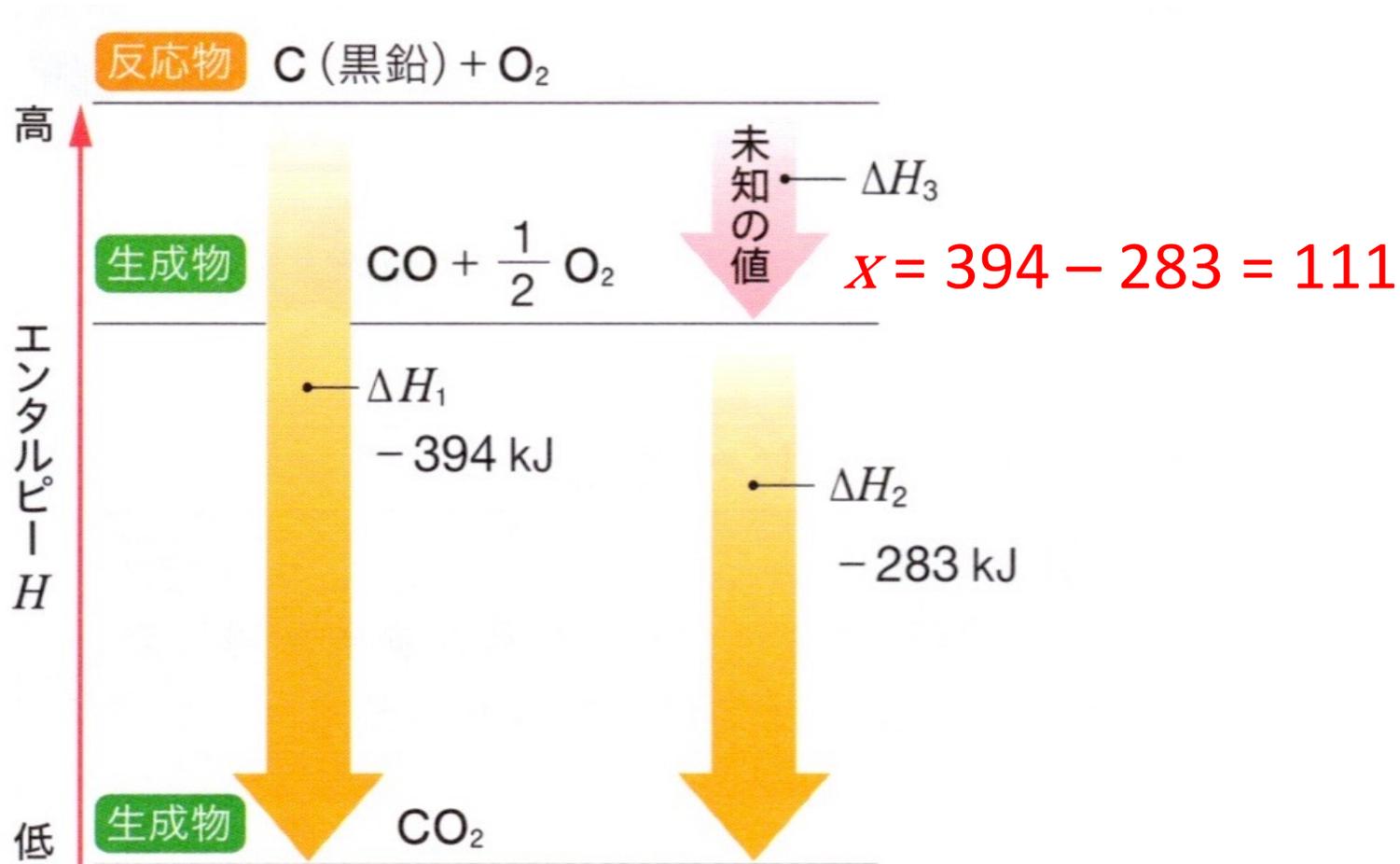


ヘスの法則の応用 p.121

直接的に測定が困難な反応のエンタルピー変化を、計算によってもとめることができる。



計算によるCOの生成エンタルピーの求め方。



▲図 11 計算による CO の生成エンタルピーの求め方

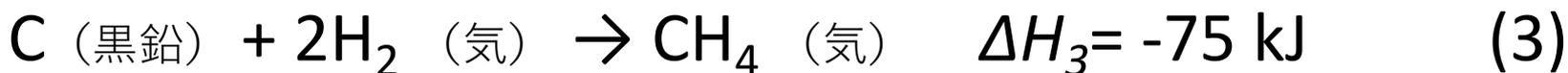
生成エンタルピー p.165

生成エンタルピーとは

各成分元素の単体から1 mol の物質をつくる際に放出される熱量 [kJ/mol] に等しい。

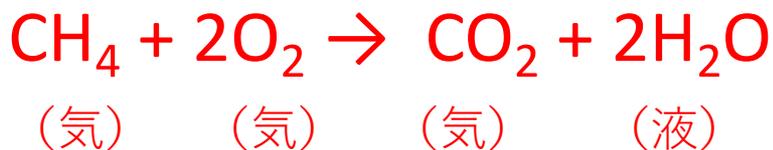
H ₂ O (気体)	-242	CH ₄ (気体)	-75
H ₂ O (液体)	-286	C ₂ H ₄ (気体)	+ 52
HCl (気体)	-92	C ₂ H ₂ (気体)	+ 227
CO (気体)	-111	C ₂ H ₅ OH (液体)	-277
CO ₂ (気体)	-394	NaCl (固体)	-411

CO₂, H₂O, CH₄の生成エンタルピーからCH₄の反応エンタルピーを求める。



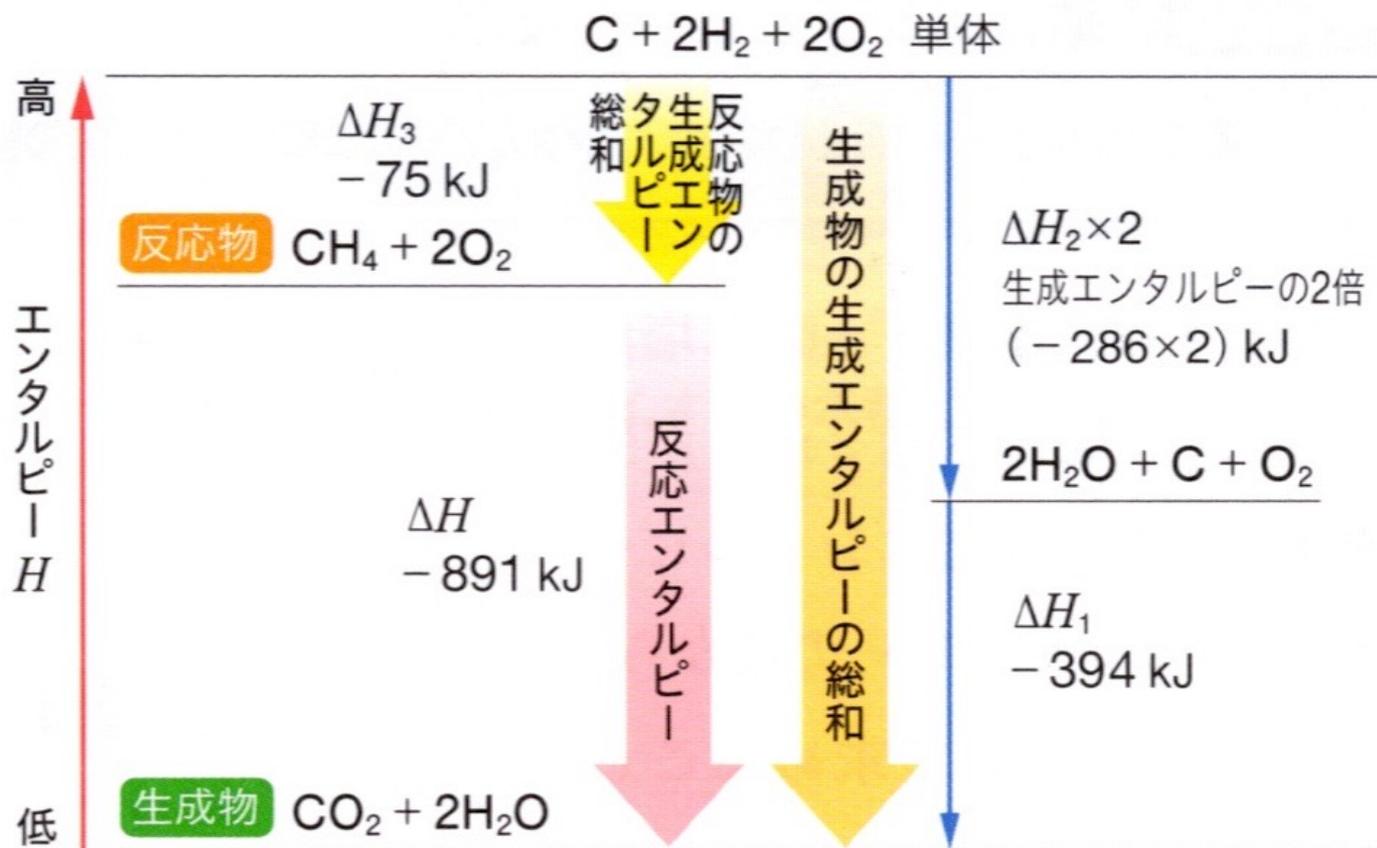
以上が各物質の生成エンタルピー。

(1) + (2) - (3) を計算すると、



$$\Delta H_4 = -394 - 572 - (-75) = -891 \text{ kJ} \quad \text{反応エンタルピー}$$

生成エンタルピーと反応エンタルピー



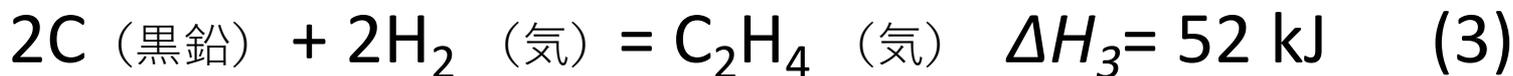
▲図 12 生成エンタルピーと反応エンタルピー

反応エンタルピーの求め方

反応エンタルピー =
生成物の生成エンタルピーの総和
－反応物の生成エンタルピーの総和

ヘスの法則により、途中の経路に依存しない。

問3次の反応の反応エンタルピーを求めよ。
p.165



(1) + (2) - (3) を計算すると、

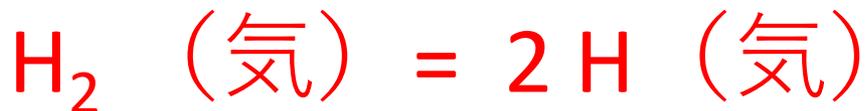


$$\Delta H = -(788 + 572 + 52) \text{ kJ} = -1412 \text{ kJ}$$

結合エンタルピー p.166

結合エンタルピーとは、共有結合している原子
どうしの結合を切るときのエンタルピー変化。

例えば、水素分子 H_2 の2個の水素原子を引き離すのに、 H_2 1 mol あたり 432 kJ のエネルギーが必要になる。



$$\Delta H = 436 \text{ kJ/mol}$$

問4 塩素分子、塩化水素分子が分解してそれぞれ原子になるときの化学反応式とエンタルピー変化を示せ。p.166



$$\Delta H = 243 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = 431 \text{ kJ}$$

結合エンタルピーと反応エンタルピー

p.166

反応エンタルピー

= (反応物の結合エンタルピーの総和)
- (生成物の結合エンタルピーの総和)



生成物 (HCl) の結合エンタルピーの総和

$$\Delta H_1 = 431 \times 2 = 862$$

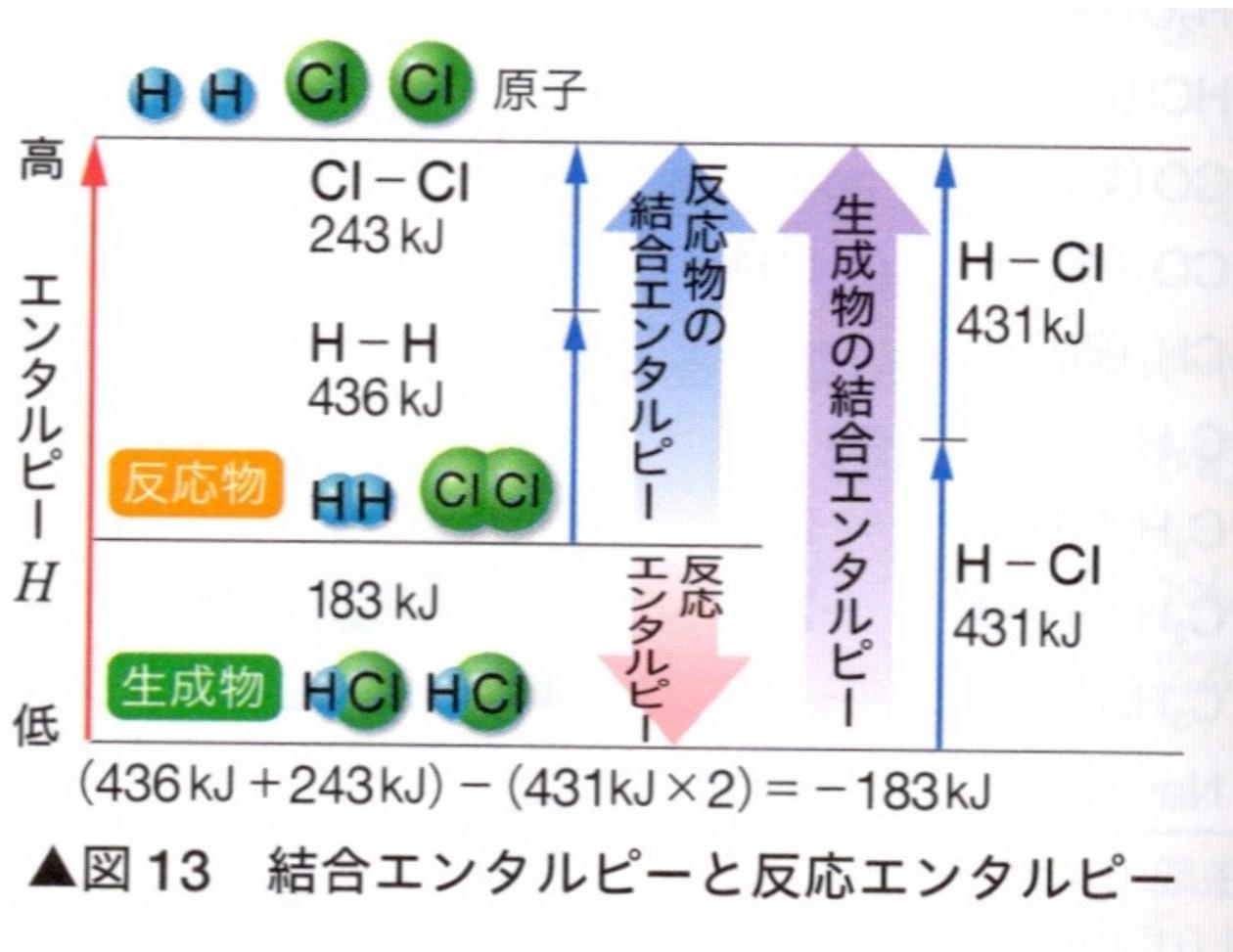
反応物 (H₂, Cl₂) の結合エンタルピーの総和

$$\Delta H_2 = 436 + 243 = 679$$

反応エンタルピー $\Delta H = 679 - 862 = -183$

結合エンタルピーと反応エンタルピー

p.166



出席確認メールのお願い

出席確認のため、**授業終了後、当日中に**筒木宛にメールを送ってください。送り先は；

kiyosi.tutuki@icloud.com

メールのタイトルは、「**入門化学出席確認、学籍番号、氏名**」としてください。

メールの本文には、簡単で良いので**授業の感想**などを書いてください。

7月26日課題 7月31日締切

- 二酸化炭素 CO_2 、水（液）の生成エンタルピーはそれぞれ -394 kJ/mol , -286 kJ/mol である。
- プロパン C_3H_8 の燃焼エンタルピーは -2220 kJ/mol である。
- それぞれの化学反応式を書き、プロパンの生成エンタルピーを求めよ。
- ヘスの法則に関するp. 164 の類題です。例題1 またはp.165の「反応熱の算出」を参考にして解いてください。



ツバメシジミ



エゾトリカブト

ともに2023年7月24日撮影

北海道と北日本の山地草原 に分布するセセリチョウ



コキマダラセセリ 左：オス、右：メス