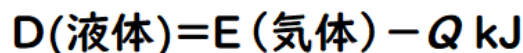
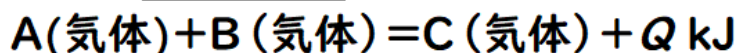


熱化学

●化学反応や状態変化(蒸発や凝縮)には熱の出入りがともなう。このときに入りする熱量を という。このときの熱の出入りは次のように表記する。



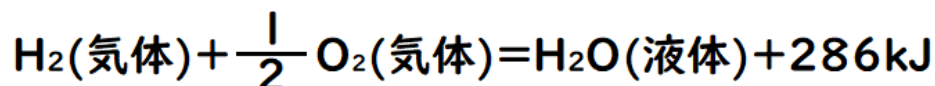
上段は、 の場合、下段は の場合である。

●反応熱には様々な種類(生成熱、燃焼熱など)があり、それぞれ定義がある。

●生成熱は、 が、 から生成するときの熱量であり、次式の場合、 $\text{H}_2\text{O}(\text{液体})$ の生成熱は である。

注;「±」を付けるのは、生成熱には発熱、吸熱の両方があるためである。

注;ただし、「+」の場合には省略してもよい。「-」の場合には省略できない。

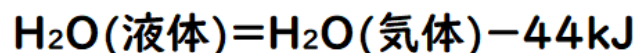


●燃焼熱は、 が、 するときの熱量であり、上式の場合、 H_2 の燃焼熱は である。

注;「±」を付けないのは、燃焼熱は発熱と決まっているためである。

注;このように、同一の熱化学方程式から複数の反応熱を読み取れることもある。

●蒸発熱は、 が、蒸発して となる時 する熱量であり、次式の場合、 $\text{H}_2\text{O}(\text{液体})$ の蒸発熱は である。
注;「-」を付けないのは、蒸発熱は吸熱であると分かり切っているからである。

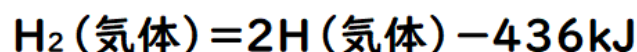


また、 $\text{H}_2\text{O}(\text{気体})$ が凝縮する場合には、同じ熱量が ことになるので、その熱化学方程式は次の通りとなる。



●結合エネルギーは、 が、その共有結合が完全に切断されて、 となる時 される熱量であり、次式の場合、 $\text{H}-\text{H}$ 結合の結合エネルギーは である。

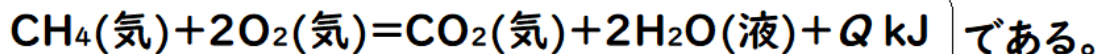
注;「-」を付けないのは、結合の切断は吸熱であると分かり切っているため。



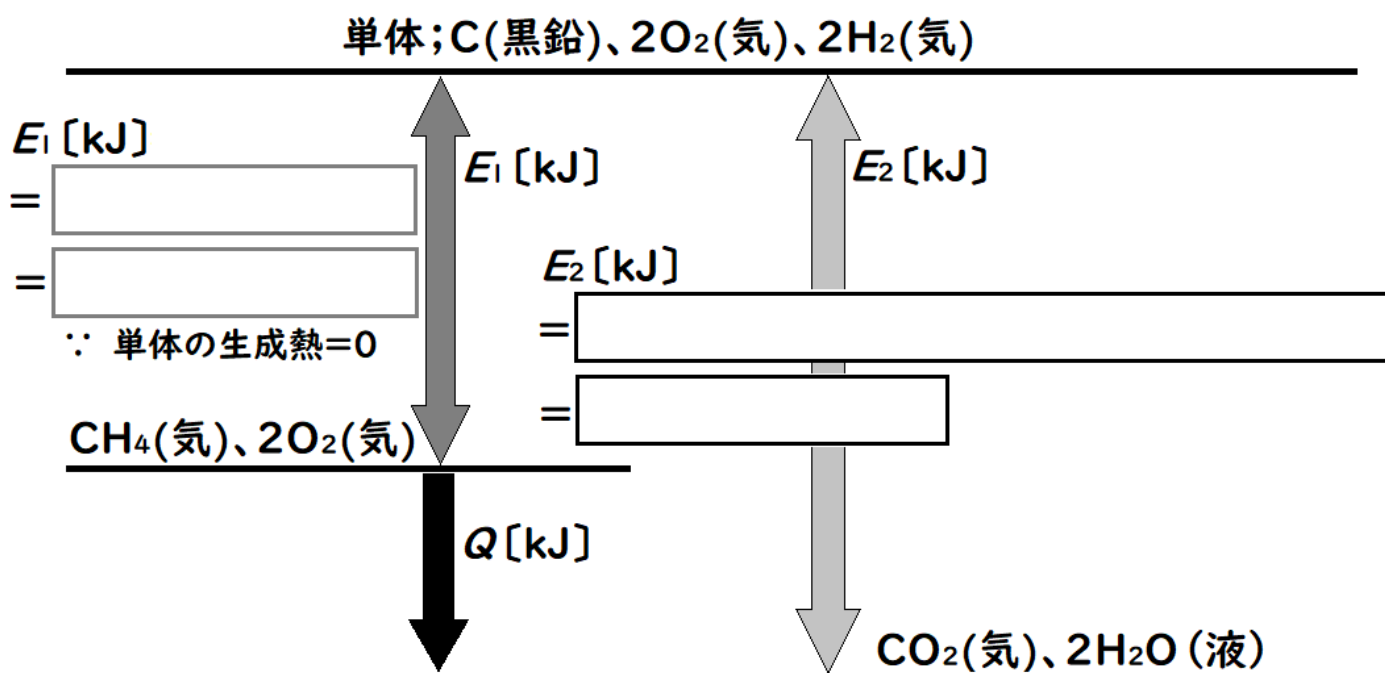
熱化学②

●ダイヤモンドを直接燃焼させたときの熱量は、ダイヤモンドを黒鉛に変えてから燃焼させたときの熱量の総和と等しい。反応によって出入りする熱量は および のみによって決まり、 には関係がないからである。この法則は (総熱量保存の法則) と呼ばれる。

●メタンCH₄(気)の燃焼熱Q[kJ/mol]を表す熱化学方程式は



上式についてエネルギー図を描いてみると、例えば次の通り。



重要な式 反応熱を生成熱から求める方法

すなわち、 $Q =$

ただし、

同様に、

重要な式 反応熱を結合エネルギーから求める方法

反応熱 =

ただし、この式を用いるときには、C(黒鉛)を除き、熱化学方程式中のすべての物質の状態が気体状態でなければならない。

熱化学【例題1】

●熱量を比熱から求める計算

1gの物質の温度を1°C (1K) 上昇させるために必要な熱量 (J) を とい

いい、 である。

例えば、密度が $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^3$ の水 1Lの温度を 100°C 上昇させるために必要な熱量は である。

【例題1】生成熱から燃焼熱を求める①

アセチレンの燃焼熱は何 kJ/mol か。
整数値で答えよ。ただし、水は液体として生じるものとし、水の蒸発熱は 44kJ/mol である。

右の生成熱の表も利用せよ。

【注】 表の値は、 25°C 、大気圧下 自治医大

物質	生成熱 (kJ/mol)
H_2O (気体)	242
CO_2 (気体)	394
C_2H_6 (気体)	84
C_2H_4 (気体)	-52
C_2H_2 (気体)	-228

最初に・・・アセチレンの完全燃焼を表す熱化学方程式中の水 H_2O の状態は液体なので、 H_2O (液体) の生成熱を求めておく必要があります。

『水の蒸発熱は 44kJ/mol 』を熱化学方程式に直すと、

『 H_2O (気体) の生成熱は 242kJ/mol 』を熱化学方程式に直すと、

よって、

すなわち、 である。

熱化学【例題2】

STEP 1 情報の整理

- 用いる熱化学方程式を選択

- 具体的な情報を収集

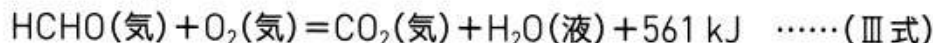
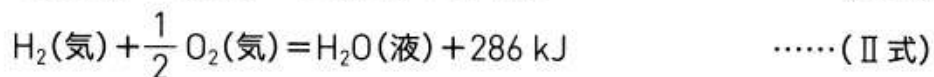
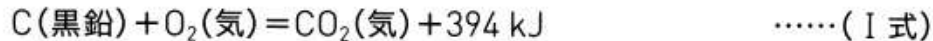
物質とその状態	生成熱の値(kJ/mol)
水 H ₂ O(液体)	
二酸化炭素 CO ₂ (気体)	
アセチレン C ₂ H ₂ (気体)	
酸素 O ₂ (気体)	

STEP 2 式への代入

反応熱 = (生成物質の生成熱の総和) - (反応物質の生成熱の総和) に代入する。

【例題2】 燃焼熱から生成熱を求める

炭素(黒鉛)、水素、ホルムアルデヒドの燃焼反応の熱化学方程式は次の通りである。



ホルムアルデヒドの生成熱はいくらか。解答は有効数字3桁目を四捨五入して示せ。

STEP 1 情報の整理

- 用いる熱化学方程式を選択

- 具体的な情報を収集

物質とその状態	生成熱の値(kJ/mol)
CO ₂ (気)	
H ₂ O(液)	
O ₂ (気)	
HCHO(気)	

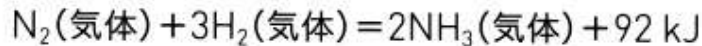
STEP 2 式への代入

反応熱 = (生成物質の生成熱の総和) - (反応物質の生成熱の総和) に代入する。

熱化学【例題3】

【例題3】 燃焼熱から生成熱を求める

H-H 結合の結合エネルギーは 435 kJ/mol, N-H 結合の結合エネルギーは 391 kJ/mol で, また, 次の熱化学方程式



がわかっている。これらをもとにして, N≡N 結合, すなわち窒素原子間の三重結合の結合エネルギーを求めると何(整数)kJ/mol となるか。

STEP 1 情報の整理

● 用いる熱化学方程式を選択

● 具体的な情報を収集

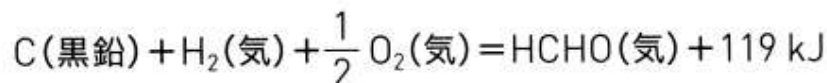
結合の種類	結合エネルギーの値(kJ/mol)
H-H	
N-H	
N≡N	

STEP 2 式への代入

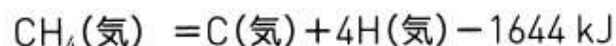
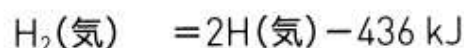
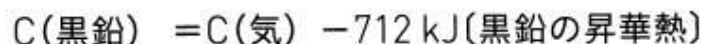
反応熱 = (生成物質の結合 E の総和) - (反応物質の結合 E の総和) に代入する。

【例題4】 生成熱から結合エネルギーを求める②

ホルムアルデヒドの生成反応の熱化学方程式は次の通りである。



また, 炭素(黒鉛), 水素, 酸素, メタンがそれぞれの原子に解離するときの熱化学方程式は次の通りである。



問 ホルムアルデヒドの C=O 結合の結合エネルギーはいくらか。解答は有効数字 3 桁目を四捨五入して示せ。ただし, ホルムアルデヒドの C-H 結合 1 つ当たりの結合エネルギーは, メタンのそれと同じとする。

熱化学【例題4】

STEP 1 情報の整理

- 用いる熱化学方程式を選択

- 具体的な情報を収集

CH₄(気)分子の結合エネルギーの総和の値が 1644 kJ/mol であることは、C-H 結合の結合エネルギーの値が $\frac{1644}{4}=411$ (kJ/mol) であることを意味する。また、ここでは、C(黒鉛)の昇華熱を C(黒鉛)の結合エネルギーの総和とみなす。

物質とその状態	結合エネルギー(の総和)の値(kJ/mol)
C(黒鉛)	
H ₂ (気体)	
O ₂ (気体)	

結合の種類	結合エネルギーの値(kJ/mol)
C-H	
C=O	

STEP 2 式への代入

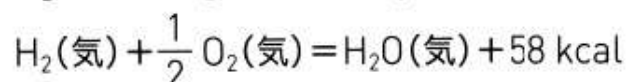
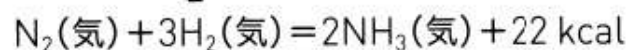
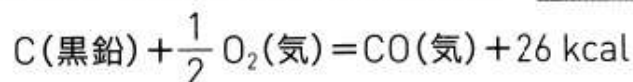
反応熱 = (生成物質の結合 E の総和) - (反応物質の結合 E の総和) に代入する。

【例題5】生成熱から結合エネルギーを求める③

表は、分子中の結合をすべて切断して、個々の原子に分解するために要するエネルギー E を記したものである。

表と次の熱化学方程式を必要に応じて利用し、下記の問題に答えよ。計算結果は、小数第 1 位を四捨五入して記せ。

分子(気体)	E(kcal/mol)
CO	257
CO ₂	384
N ₂	226
NH ₃	280
H ₂ O	222



問 黒鉛 10 g をすべて個々の原子の状態に分解するために要するエネルギーは何 kcal か。東大

熱化学【例題5】

STEP 1 情報の整理

- 用いる熱化学方程式を選択

- 具体的な情報を収集

分子など	個々の原子に分解するために要するエネルギー E (kcal/mol)
CO(気体)	
CO ₂ (気体)	
N ₂ (気体)	
NH ₃ (気体)	
H ₂ O(気体)	
C(黒鉛)	
O ₂ (気体)	
H ₂ (気体)	

STEP 2 式への代入

反応熱 = (生成物質の結合 E の総和) - (反応物質の結合 E の総和) に代入する。

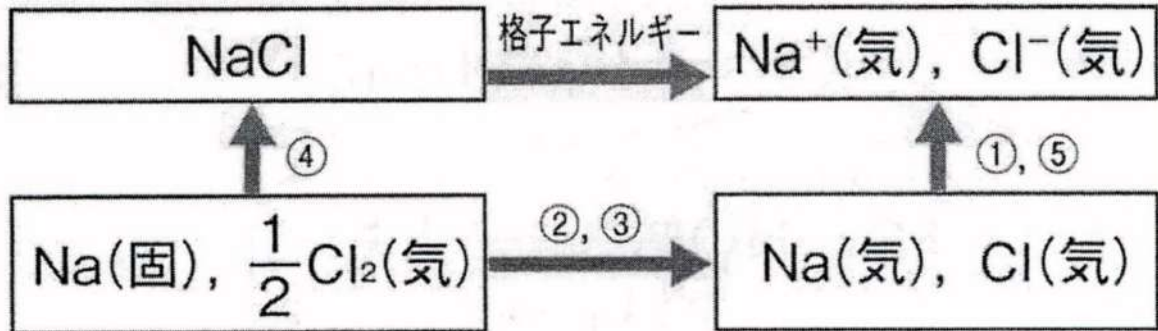
以上を連立して解くと、 $x=171$, $y=120$, $z=104$

計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

上述の結果($x=171$)より、C(黒鉛)1 mol, すなわち、C(黒鉛)12 g をすべて個々の原子の状態に分解するために要するエネルギーは171 kcalである。よって、黒鉛 10 g をすべて個々の原子の状態に分解するために要するエネルギーは、 $171 \times \frac{10}{12} = 142.5$ (kcal)

ボルン・ハーバーサイクル

(直接測定することが難しい)格子エネルギーは、どのように求められるか?



上記の流れ図の①～⑤における反応熱は次の通り。

- | | |
|---|--|
| ① $\text{Na}(\text{気}) = \text{Na}^+(\text{気}) + e^- - I$ (kJ) | I : Na(気)のイオン化エネルギー |
| ② $\text{Na}(\text{固}) = \text{Na}(\text{気}) - S$ (kJ) | S : Na(固)の昇華熱 |
| ③ $\text{Cl}_2(\text{気}) = 2\text{Cl}(\text{気}) - D$ (kJ) | D : $\text{Cl}_2(\text{気})$ の結合エネルギー
<small>解離エネルギー</small> |
| ④ $\text{Na}(\text{固}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{気}) = \text{NaCl}(\text{固}) + F$ (kJ) | F : NaCl(固)の生成熱 |
| ⑤ $\text{Cl}(\text{気}) + e^- = \text{Cl}^-(\text{気}) + A$ (kJ) | A : Cl(気)の電子親和力 |