

第8講 化学反応とエンタルピー変化

基礎学習

1 反応熱とエンタルピー

異なる温度の物質が接触するとき、高温の物質から低温の物質へ移動するエネルギーを熱といい、その量を熱量という。高温の物質が失った熱量と、低温の物質が得た熱量は等しく、これをエネルギー保存の法則という。物質の温度を1K上げるのに必要な熱量を熱容量といい、物質1gあたりの熱容量を比熱[J/(g·K)]という。質量 m [g]、比熱 c [J/(g·K)]の物質の温度変化が ΔT [K]で表されるとき、その物質が得た熱量 Q [J]は、次式で表される。 $Q = mc\Delta T$ ①

化学反応に伴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。反応熱は、反応の前後で物質がもつ化学エネルギー(化学結合、分子間力、物質中の粒子の運動状態などエネルギーの総和)が変化することで出入りする熱エネルギーである。

この熱エネルギーは、反応に伴うエンタルピー変化 ΔH で表すことができる。エンタルピー変化は、反応物と生成物が異なるエンタルピー H をもつことを示している。

化学変化でその物質のエンタルピーが減少($\Delta H < 0$)すると、エネルギーの減少分だけ外部に熱として放出される。つまり発熱反応($Q > 0$)となる(図1)。一方、エンタルピーを増加($\Delta H > 0$)させるには、外部から熱エネルギーを得なければならないので、吸熱反応($Q < 0$)となる(図2)。

図1 エンタルピーの減少に伴う発熱反応

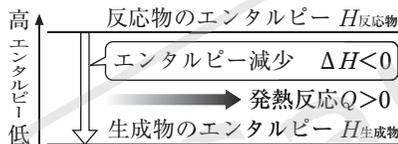


図2 エンタルピーの増加に伴う吸熱反応



point

↔①式より、比熱が大きい物質ほど温まりにくく、冷めにくい。
水の比熱: 4.18 J/(g·K)
銅の比熱: 0.38 J/(g·K)

2 エンタルピー変化の表し方

化学変化にともなうエンタルピー変化を表すには、化学反応式とエンタルピー変化 ΔH を合わせて示す。また、エンタルピーの変化量は、反応前後の物質の状態によっても異なるので、化学式の後に(気)、(液)、(固)を付記し、炭素Cなど同素体をもつ単体には、(黒鉛)など同素体名を付記する。

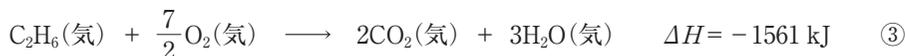
(例) 1 molの黒鉛Cが完全燃焼したときの化学反応式と、そのエンタルピー変化 ΔH



一般的に、常温・常圧下(25℃, 1.013×10⁵ Pa)で、着目する物質1 molあたりのエンタルピーの変化量を反応エンタルピー[kJ/mol]といい、次のように分類される。

(1) 燃焼エンタルピー: 1 molの物質が完全燃焼するときのエンタルピー変化

(例) 1 molのエタンC₂H₆が完全燃焼したときの化学反応式と、そのエンタルピー変化 ΔH



(2) 生成エンタルピー: 1 molの化合物がその成分元素の単体から生成するときのエンタルピー変化

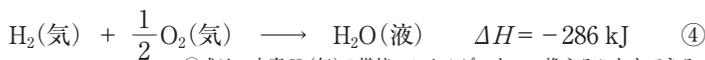
(例) 1 molの水(液)が水素と酸素から生成したときの化学反応式と、そのエンタルピー変化 ΔH

point

↔②式で、O₂やCO₂は常温・常圧下で、気体として存在していることは自明なので、(気)を記さなくてもよい。

point

↔③式で、燃焼物(C₂H₆) 1 molが反応したときの ΔH を表す際は、他の物質(O₂)の係数が分数になってもよい。



④式は、水素 $\text{H}_2(\text{気})$ の燃焼エンタルピーといい換えることもできる。

(3) **溶解エンタルピー**：1 mol の物質を多量の溶媒に溶かしたときのエンタルピー変化

(例) 1 mol の水酸化ナトリウム NaOH を水に溶かしたときの化学反応式と、そのエンタルピー変化 ΔH



(4) **中和エンタルピー**：水溶液中で酸と塩基が中和して 1 mol の水 H_2O を生じたときのエンタルピー変化

(例) 強酸と強塩基が中和して 1 mol の水を生じたときの化学反応式と、そのエンタルピー変化 ΔH



表1 主な反応エンタルピー ΔH [kJ/mol] (25 °C, 1.013 × 10⁵ Pa)

| 物質 | 燃焼エンタルピー [kJ/mol] | 物質 | 生成エンタルピー [kJ/mol] | 物質 | 溶解エンタルピー [kJ/mol] |
|--------|-------------------|-------|-------------------|----------|-------------------|
| 水素 | -286 | 水(気) | -242 | アンモニア | -34.2 |
| 炭素(黒鉛) | -394 | 二酸化炭素 | -394 | 水酸化ナトリウム | -44.5 |
| メタン | -891 | メタン | -74.9 | 硫酸 | -95.3 |
| エタン | -1561 | エタン | -83.8 | 塩化ナトリウム | 3.9 |
| プロパン | -2219 | エチレン | 52.5 | 硝酸アンモニウム | 25.7 |

point

↔ 強酸と強塩基の希薄水溶液では、その種類に関係なく、中和エンタルピーはほぼ一定で、 $\Delta H = -56.5 \text{ kJ/mol}$

3 状態変化とエンタルピー変化

化学反応だけでなく、物質が状態変化するときもエンタルピーは変化する。状態変化とエンタルピーの関係は図3のように表すことができる。例えば水や氷を加熱したとき、沸点や融点において一定温度で沸騰または融解するのは、その熱エネルギーを水分子が吸収しているからである。このとき吸収されたエネルギーは、**蒸発エンタルピー**および、**融解エンタルピー**とよばれる。

一方、水蒸気や水を冷却することで、凝縮や凝固する際に発熱するエネルギーを、**凝縮エンタルピー**および、**凝固エンタルピー**とよぶ。これらは図4のように表される。他にも、**昇華エンタルピー**や**凝華エンタルピー**がある。

図4 水の状態変化とエンタルピー変化

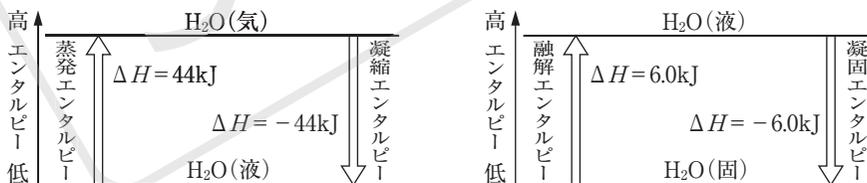
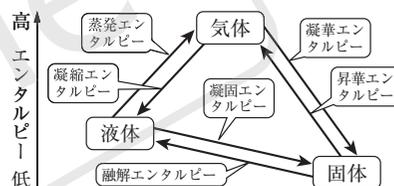


図3 状態変化とエンタルピー



4 結合エネルギーと反応エンタルピー

気体分子内の共有結合 1 mol を切断し、原子に分解するために必要なエネルギーを**結合エネルギー** [kJ/mol] という。

例えば、1 mol の水素分子が 2 mol の水素原子に分解するとき、H-H の結合エネルギーに相当する 436 kJ のエンタルピーが増加 ($\Delta H > 0$) する。したがって、436 kJ の吸熱反応 ($Q < 0$) となる。

(例) 1 mol の水素分子を水素原子に分解したときの化学反応式と、そのエンタルピー変化 ΔH

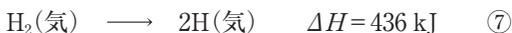
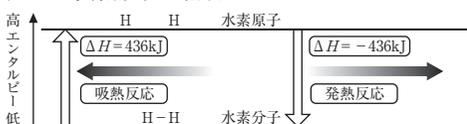


表2 結合エネルギー [kJ/mol] (25 °C, 1.013 × 10⁵ Pa)

図5 水素分子の結合エネルギー



| | | | |
|-----------------------|-----|-------------------------|-----|
| H-H | 436 | H-F | 568 |
| C-H(CH ₄) | 416 | H-Cl | 432 |
| O-H(H ₂ O) | 463 | F-F | 158 |
| N-H(NH ₃) | 391 | Cl-Cl | 243 |
| O=O | 498 | C-Cl(CCl ₄) | 325 |
| C=O(CO ₂) | 804 | N≡N | 945 |

>>> 確 認 問 題 <<<

1 熱量についての次の文章を読み、あとの問いに答えよ。

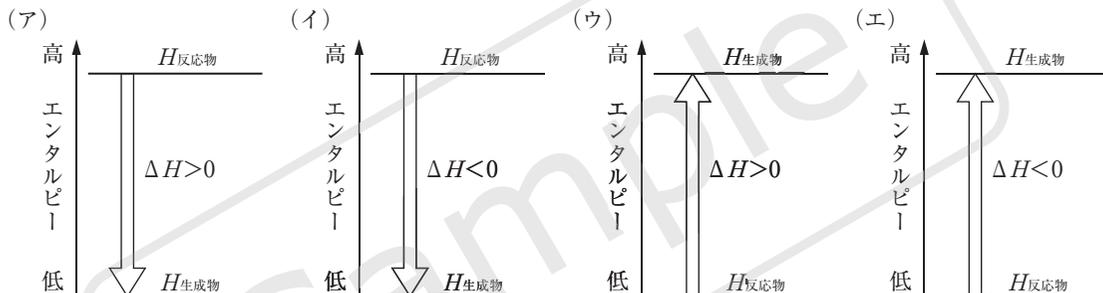
化学変化に伴って出入りする熱量を(①)という。(①)は、反応の前後で物質のもつエネルギーが変化することで放出または吸収される熱エネルギーである。この放出または吸収されるエネルギー量は、その反応に伴うエンタルピー変化 ΔH で表す。

ある化学変化において、反応物のエンタルピーが生成物のエンタルピーよりも(Ⅰ 高い / 低い)とき、その差の分だけ熱エネルギーが(①)として放出される。このように熱エネルギーを放出する反応を(②)反応という。このとき、エンタルピー変化 ΔH は、(Ⅱ 正 / 負)の値で表される。一方、反応物のエンタルピーが生成物のエンタルピーよりも(Ⅲ 高い / 低い)とき、その差の分だけの熱エネルギーが(①)として吸収される。このように熱エネルギーを吸収する反応を(③)反応という。このとき、エンタルピー変化 ΔH は、(Ⅳ 正 / 負)の値で表される。

(1) 文章中の空欄①～③に当てはまる語句を書け。

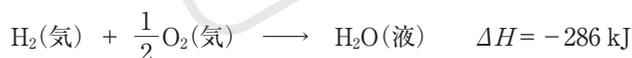
(2) (Ⅰ)～(Ⅳ)に当てはまる語句を選べ。

(3) (②)反応と(③)反応のエンタルピー変化を示した図(エネルギー図)とその符号の組み合わせとして適当なものを(ア)～(エ)からそれぞれ選べ。 $H_{\text{反応物}}$ は反応物のエンタルピーの総和、 $H_{\text{生成物}}$ は生成物のエンタルピーの総和を表す。



2 エンタルピー変化についての次の文章中の(Ⅰ)～(Ⅴ)に当てはまる語句を選択肢から選べ。

一般に、化学変化に伴うエンタルピー変化は、次の式のように、化学反応式と着目する物質 1 mol あたりのエンタルピーの変化量である反応エンタルピー[kJ/mol]を合わせて示す。



(表し方)

- ・化学反応式を書く。着目する物質の係数を 1 とするとき、他の係数が分数になってもよい。
- ・それぞれの物質の化学式に、状態を表す(固)(液)(気)や、同素体名を付記する。
- ・反応におけるエンタルピー変化の値(単位: kJ)を書く。発熱反応のときは、 ΔH (Ⅰ > / <)0、吸熱反応のときは、 ΔH (Ⅱ > / <)0 で表す。

例えば上の式では、気体の水素(Ⅲ $\frac{1}{2}$ / 1 / 2)mol と気体の酸素が反応したとき、

(Ⅳ 液体 / 気体)の水が生じ、286 kJ だけ(Ⅴ 発熱 / 吸熱)することを表している。

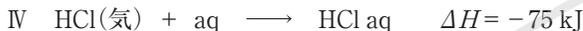
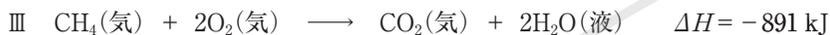
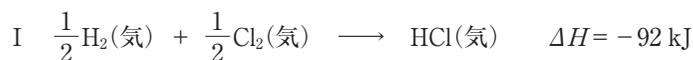
3 次は、主な反応エンタルピーについて記したものである。これについてあとの問いに答えよ。

- (A) 燃焼エンタルピー…物質が(①)するとき、その物質 1 mol 当たりのエンタルピー変化
 (B) 生成エンタルピー…化合物がその成分元素の(②)から生じるとき、その化合物 1 mol 当たりのエンタルピー変化
 (C) 溶解エンタルピー…物質を多量の(③)に溶かしたとき、その物質 1 mol 当たりのエンタルピー変化(水溶液の場合、aq を付す)
 (D) 中和エンタルピー…水溶液中で酸と塩基が(④)するとき、生成する水 1 mol あたりのエンタルピー変化

(1) 空欄(①)～(④)に当てはまる語句を記せ。

(2) 次のⅠ～Ⅴの化学反応式とエンタルピー変化は、どの物質に着目し、どの反応エンタルピーを示したものと見えるか。着目する物質を化学反応式中の化学式から、反応エンタルピーを上の(A)～(D)から選び、例のように組合せて答えよ。ただし、一つの式に複数の組みを解答してもよい。

(例) 水素の燃焼エンタルピーと答える場合… $\text{H}_2(\text{気})$ —(A)



4 次の化学反応式とエンタルピー変化 ΔH は、(ア)～(オ)のうちどの状態変化に伴う水 1 mol あたりのエンタルピー変化を示したのか。それぞれ記号で答えよ。また、発熱反応か吸熱反応かも記せ。



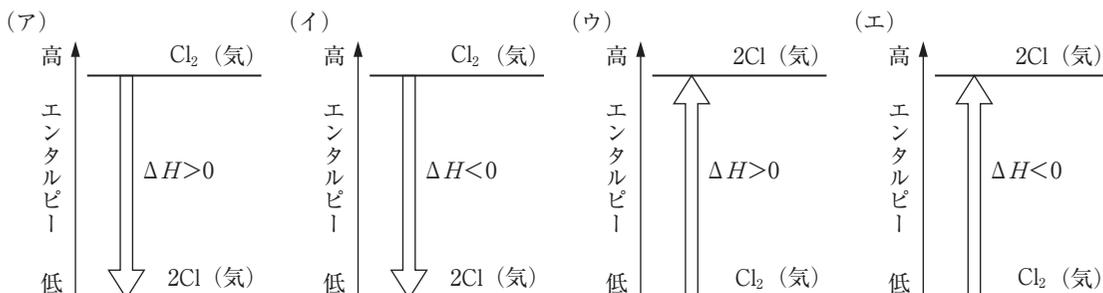
(ア) 融解 (イ) 蒸発 (ウ) 凝縮 (エ) 凝固 (オ) 昇華

5 共有結合の切断についての次の文章を読み、あとの問いに答えよ。

気体分子の共有結合を切断するために必要なエネルギーを(①)という。(①)は、安定な分子をばらばらで不安定な原子の状態にするために必要なエネルギーといえるため、結合の切断は(②)反応である。逆に、原子が結合して分子になるときは、(③)反応である。

(1) 文章中の空欄(①)～(③)に当てはまる語句を記せ。

(2) Cl-Cl 結合を切断したときのエンタルピー変化を示した図(エネルギー図)とその符号の組合せとして適当なものを(ア)～(エ)から選べ。



基本問題

1 メタノール CH_3OH 64 g を完全燃焼させて、 20°C の水 1.0 kg を加熱する。発生する熱量の 10 % が、この水の温度上昇に使われるとすると、水の温度は何度 $[\text{C}]$ になるか。最も適当なものを、次の①～⑥から一つ選べ。ただし、メタノールの燃焼エンタルピーは -726 kJ/mol であり、水 1 g の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱量は 4.2 J であるとする。また、原子量は、 $\text{H}=1.0$ 、 $\text{C}=12$ 、 $\text{O}=16$ とする。

- ① 24°C ② 30°C ③ 55°C ④ 76°C ⑤ 90°C ⑥ 100°C

2 物質量の合計が 1.00 mol であるメタン CH_4 とエチレン(エテン) C_2H_4 の混合気体を完全燃焼させたところ、水(液体)と二酸化炭素が生成し、 1099 kJ の熱が発生した。このとき消費された酸素の物質量は何 mol か。最も適当なものを、次の①～⑤から一つ選べ。ただし、メタンとエチレンの燃焼エンタルピーは、それぞれ -891 kJ/mol と -1411 kJ/mol とする。

- ① 2.00 mol ② 2.40 mol ③ 2.50 mol
④ 2.60 mol ⑤ 3.00 mol

3 次の化学反応式の反応エンタルピー $x[\text{kJ}]$ の数値が、右辺の化合物の生成エンタルピー $[\text{kJ/mol}]$ の数値に等しいものを、①～⑤から一つ選べ。

- ① $\text{Ca}(\text{固}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{固}) \quad \Delta H = x[\text{kJ}]$
② $\text{CO}(\text{気}) + 2\text{H}_2(\text{気}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{液}) \quad \Delta H = x[\text{kJ}]$
③ $\text{C}(\text{黒鉛}) + \text{CH}_4(\text{気}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{気}) \quad \Delta H = x[\text{kJ}]$
④ $\text{C}(\text{黒鉛}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{気}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_2(\text{気}) \quad \Delta H = x[\text{kJ}]$
⑤ $\text{H}_2(\text{気}) + \text{Cl}_2(\text{気}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{気}) \quad \Delta H = x[\text{kJ}]$

4 水に関する記述として誤りを含むものを、次の①～⑤から一つ選べ。

- ① 1 mol の水(固)が水(液)に状態変化するときのエンタルピー変化を融解エンタルピーという。
② 1 mol の水(液)が水(気)に状態変化するときのエンタルピー変化を蒸発エンタルピーという。
③ 水(液)の生成エンタルピーは、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 25°C において、水素(気)が燃焼して水(液)が生じるときの燃焼エンタルピーに等しい。
④ 水(固)の生成エンタルピーは、水(気)の生成エンタルピーより大きい。
⑤ 水(気)の生成エンタルピーは、水(液)の生成エンタルピーと水(液)の蒸発エンタルピーの和に等しい。

5 水素 H_2 、メタン CH_4 、プロパン C_3H_8 の燃焼エンタルピーはそれぞれ -286 kJ/mol 、 -891 kJ/mol 、 -2219 kJ/mol である。ただし、生成する水は液体とし、原子量は $H=1.0$ 、 $C=12$ とする。次の(1)、(2)に答えよ。

(1) これらの物質に関する次の記述において、**ア**・**イ** に当てはまる物質の組み合わせとして最も適当なものを、右の表の①～⑨から一つ選べ。

物質 1 g を完全燃焼させたとき、発生する熱量が最も大きいものは **ア** である。また、 0°C 、 1 気圧 下で 1 L の物質を完全燃焼させたとき、発生する熱量が最も大きいものは **イ** である。

(2) メタンとプロパンの混合気体 22.4 L (0°C 、 1 気圧 下) を完全燃焼させるのに、 78.4 L (0°C 、 1 気圧 下) の酸素が必要であった。このとき発生した熱量は何 kJ か。最も適当なものを、次の①～⑤から一つ選べ。

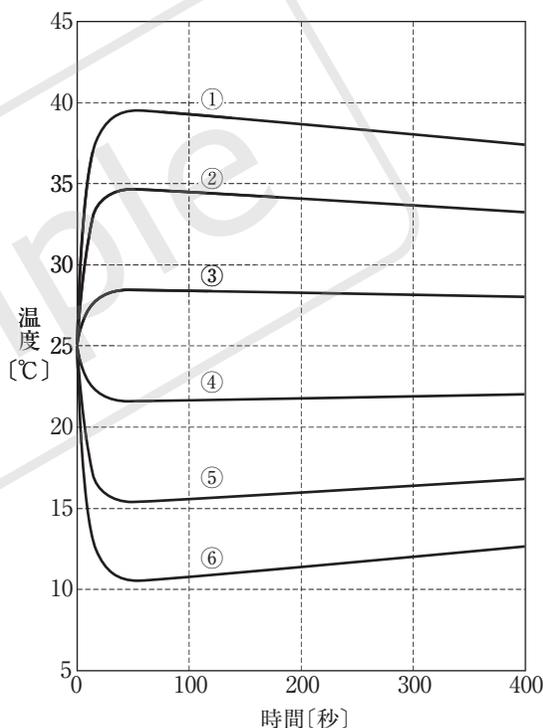
- ① 1220 kJ ② 1330 kJ ③ 1560 kJ ④ 1780 kJ
 ⑤ 1890 kJ

| | ア | イ |
|---|------|------|
| ① | 水素 | 水素 |
| ② | 水素 | メタン |
| ③ | 水素 | プロパン |
| ④ | メタン | 水素 |
| ⑤ | メタン | メタン |
| ⑥ | メタン | プロパン |
| ⑦ | プロパン | 水素 |
| ⑧ | プロパン | メタン |
| ⑨ | プロパン | プロパン |

6 塩化アンモニウムの水への溶解は、次の化学反応式で表される。

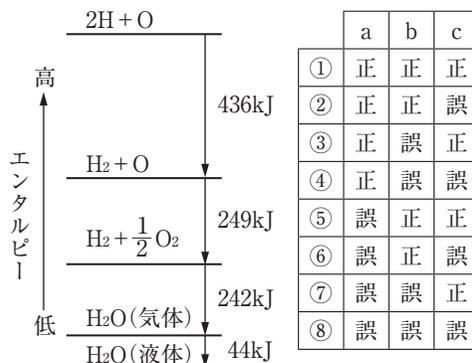


25°C において、発泡ポリスチレン容器に水 94.6 g を入れ、塩化アンモニウム 5.4 g を加えた。その直後から、よくかき混ぜながら水溶液の温度を測定した。このときの温度の時間変化を表す曲線として最も適当なものを、右図の①～⑥から一つ選べ。ただし、この水溶液 1 g の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱量は 4.2 J とする。また、原子量は、 $H=1.0$ 、 $N=14$ 、 $Cl=35.5$ とする。



7 右図は、 25°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ における 1 mol の水の生成に関する反応エンタルピーと水の状態変化のエンタルピー変化を示している。この図に関する次の記述 a～c について、正誤の組合せとして正しいものを、右表の①～⑧から一つ選べ。

- a 1 mol の H_2 が完全燃焼して液体の水を生成する際に放出されるエネルギーは、 286 kJ である。
 b O_2 の結合エネルギーは、 H_2 の結合エネルギーよりも小さい。
 c 1 mol の水蒸気が凝縮するとき、 44 kJ の熱を吸収する。



| | a | b | c |
|---|---|---|---|
| ① | 正 | 正 | 正 |
| ② | 正 | 正 | 誤 |
| ③ | 正 | 誤 | 正 |
| ④ | 正 | 誤 | 誤 |
| ⑤ | 誤 | 正 | 正 |
| ⑥ | 誤 | 正 | 誤 |
| ⑦ | 誤 | 誤 | 正 |
| ⑧ | 誤 | 誤 | 誤 |

演 習 問 題

1 下の化学反応式①式～⑨式の反応エンタルピーの中で、次の項目(A)～(D)それぞれに当てはまる式の番号をすべて記せ。

(A) 燃焼エンタルピーとよべるもの

(B) 生成エンタルピーとよべるもの

(C) 中和エンタルピーとよべるもの

(D) 溶解エンタルピーとよべるもの



2 水酸化ナトリウムの固体 1.0 g を水 50 g に入れて溶解させると、水溶液の温度は 5.1 K 上昇した。原子量を H=1.0, O=16, Na=23 とし、この水溶液の比熱を 4.2 J/(g·K) とすると、水酸化ナトリウム(固)の溶解エンタルピーは何 kJ/mol となるか。答えの数値は整数で記せ。

3 0.15 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 140 mL に、同じ温度の 0.075 mol/L 硫酸水溶液 140 mL を加えると、水溶液の温度は何 K 上昇するか。最も適当なものを次の①～⑥から一つ選べ。ただし、中和エンタルピーは -56 kJ/mol とし、どの水溶液についても水溶液 1 g の温度を 1 K 上昇させるために必要な熱量は 4.2 J、密度は 1.0 g/cm³ とする。また、発生した熱はすべて水溶液の温度変化に使われるものとする。

- ① 0.10 K ② 0.50 K ③ 1.0 K ④ 2.0 K ⑤ 4.0 K ⑥ 10 K

- ④ ある容器に 15℃ の水 500 mL を入れて、そこに固体の水酸化ナトリウム 1.0 mol を加え、すばやく溶解させたところ、溶液の温度は右図の領域 A の変化を示した。逃げた熱の補正をすると、溶液の温度は 35℃ まで上昇したことになる。

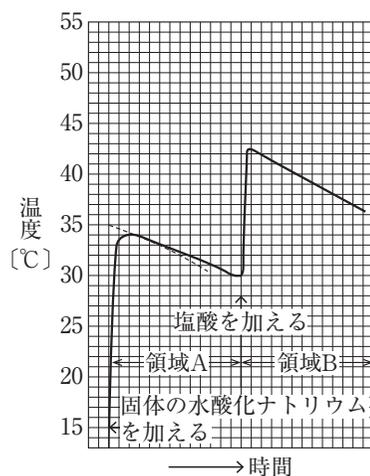
溶液の温度が 30℃ まで下がったとき、同じ温度の 2.0 mol/L 塩酸 500 mL をすばやく加えたところ、再び温度が上昇して領域 B の温度変化を示した。

この図から温度上昇を読み取り、次の化学反応式の反応エンタルピーを求めよ。



$$\Delta H = x [\text{kJ}]$$

ただし、固体の水酸化ナトリウムの溶解や中和による溶液の体積変化はないものとする。原子量は Na=23, O=16, H=1.0, すべての水溶液の密度は 1.0 g/mL, 比熱は 4.2 J/(g·K) とし、 x の値は整数で答えよ。

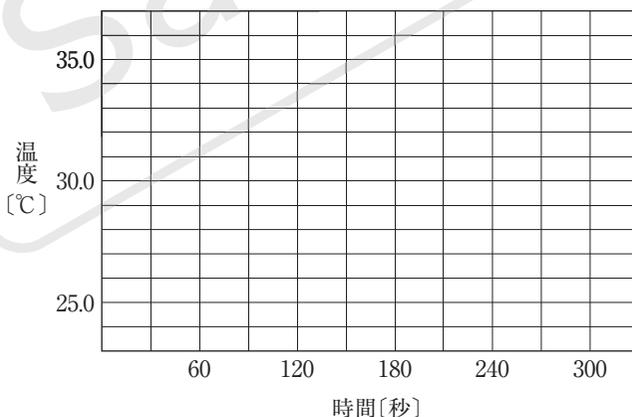


- ⑤ 水酸化ナトリウムの水への溶解エンタルピーを近似的に求める実験に関して、次の文章を読んで下の問いに答えよ。ただし、水酸化ナトリウムの式量は 40, この水溶液の比熱は 4.2 J/(g·K) とする。

フラスコに水 60 mL を入れて温度を測定したところ、室温と同じ 25.0℃ であった。2.5 g の水酸化ナトリウムを加えてかきまぜ、すばやく溶かした。水酸化ナトリウムを加えたときから 30 秒毎に液温を測定したところ、下に示す表のようになった。

| 時間[秒] | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 240 | 270 | 300 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 温度[℃] | 25.0 | 30.0 | 33.1 | 34.2 | 34.3 | 34.1 | 34.0 | 33.9 | 33.7 | 33.6 | 33.4 |

- (1) 表に示した測定結果をもとに、温度変化を示すグラフを作図せよ。



- (2) 表の II の領域にみられる温度変化が起こる理由を述べよ。
 (3) (1) で作成したグラフで、表の II の領域の温度変化を左へ直線で延長して時間 0 秒での上昇温度を予想し、発熱量 [kJ] を有効数字 2 桁で求めよ。
 (4) (3) で得られた値をもとにして、水酸化ナトリウムの溶解エンタルピー ΔH [kJ/mol] を有効数字 2 桁で求めよ。
 (5) この実験で得た溶解エンタルピーの値は、より精密な実験を行って得た溶解エンタルピーの値(文献値または理論値)よりも大きな値であった。つまり、発熱量が小さかったということである。考えられる理由を述べよ。