

物理化学 1 : 第9週目

化学反応と化学熱力学

■ 後半 (第8回~第13回) のスケジュール

8	化学反応とエンタルピー変化
9	ヘスの法則・結合エネルギー
10	化学反応とエントロピー変化
11	化学反応と自由エネルギー変化
12	自由エネルギーと化学平衡・起電力
13	期末テスト

2

■ 複雑な反応を解析するための方法

・ヘスの法則

反応エンタルピーの総和は 反応前後の物質の状態
だけで決まり 反応の経路 には関係しない

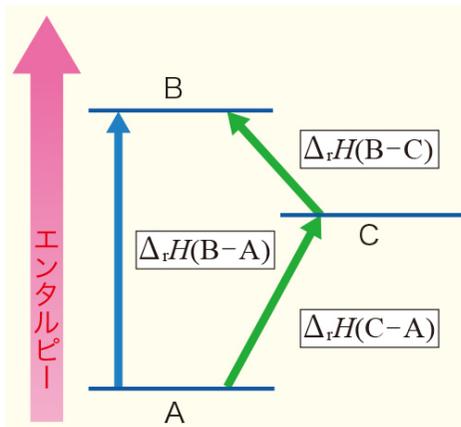


Germain Henri Hess (1802~1850, スイス)

4

たとえば 反応 $A \rightarrow B$ の $\Delta_r H$ はこれを分割した 2つの
反応 $A \rightarrow C$ と 反応 $C \rightarrow B$ の各 $\Delta_r H$ の和と等しくなる

$$\Delta_r H(B-A) = \Delta_r H(C-A) + \Delta_r H(B-C)$$

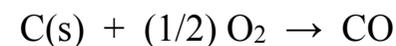


5

Q) ヘスの法則を活用できる場面とは？

A) 対象とする反応のエンタルピーの測定が難しい場合
でも 測定が容易な他の測定から求められる

例) 黒鉛の燃焼反応を一酸化炭素の状態で止めるのは
難しいので



の 標準反応エンタルピーの測定 は難しいが…

→ ヘスの法則を活用すると求めることができる

6

例題

黒鉛の燃焼



と 一酸化炭素の燃焼



を参考にして、次の反応の標準反応エンタルピーの値を
求めよ。



7

例題の解答

反応式から

$$\text{Eq. (3)} = \text{Eq. (1)} - \text{Eq. (2)}$$

の関係が分かる。したがって ヘスの法則 から Eq. (3) の
反応エンタルピー変化は

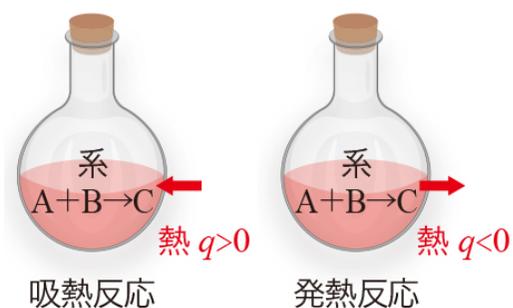
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{(3)} &= \Delta_r H^\circ_{(1)} - \Delta_r H^\circ_{(2)} \\ &= -394 \text{ kJ mol}^{-1} - (-283 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -111 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \rightarrow \text{値が負なので 発熱 反応} \end{aligned}$$

と求めることができる。

8

熱力学では、一般的に、系のエネルギーを増やす熱や仕事を正の値とする。

これは、高校の化学で習った「吸熱反応では熱量 $Q > 0$ とする」という定義と混乱しやすいので注意する。



9

演習 (2)

メタン、二酸化炭素、水が生成する下記の反応



を参考に、メタンが燃焼して水と二酸化炭素が発生するときの標準反応エンタルピーを求めよ。また、この反応が発熱反応か吸熱反応かを答えよ。

10

Ethanol combustion experiment



Q) 標準モル生成エンタルピーとは？

A) 標準状態の元素から 1 mol の分子を生成するときのエンタルピー変化を標準モル生成エンタルピーと呼び、 $\Delta_f H^\circ$ と書く。

ヘスの法則を利用すると燃焼エンタルピーなどの値から標準モル生成エンタルピーが計算できる。

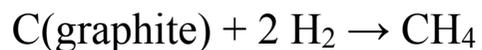
12

例題

メタンの生成熱を実験で直接的に求めるのは難しい。
黒鉛、水素、メタンの標準燃焼エンタルピーの値を用いてメタンの生成熱を求めよ。

燃焼エンタルピーの値は、次のスライドの表に示す。

ヒント：「メタンの生成」を表す化学反応式は



13

代表的な分子の標準燃焼エンタルピー

		$\Delta_c H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
黒鉛	C(graphite)	-394
水素	H ₂	-286
一酸化炭素	CO	-283
メタン	CH ₄	-891
エタン	C ₂ H ₆	-1561
プロパン	C ₃ H ₈	-2219
ブタン	C ₄ H ₁₀	-2878
メタノール	CH ₃ OH	-726
エタノール	C ₂ H ₅ OH	-1368

14

例題の解答

黒鉛、水素、メタンが燃焼するときの熱化学方程式は

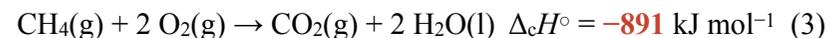


		$\Delta_c H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
黒鉛	C(graphite)	-394
水素	H ₂	-286
メタン	CH ₄	-891

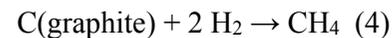
15

例題の解答

黒鉛、水素、メタンが燃焼するときの熱化学方程式は



メタンの生成反応



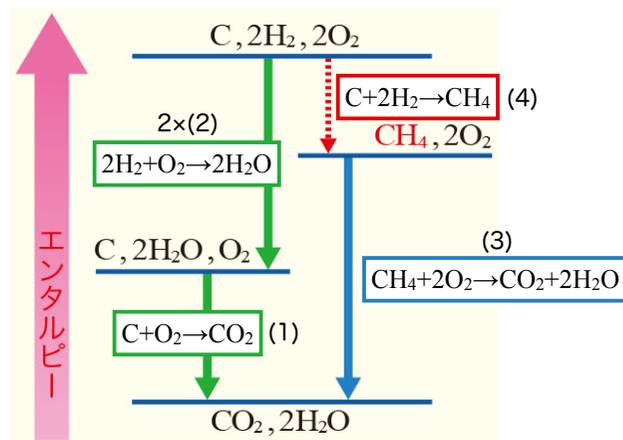
は Eq. (1)–(3) から下記のように表すことができる：



16

以上からメタンの標準モル生成エンタルピーは

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(4) &= \Delta_c H^\circ(1) + 2 \times \Delta_c H^\circ(2) - \Delta_c H^\circ(3) \\ &= -394 + 2 \times (-286) - (-891) \\ &= -75 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$



17

化学反応と結合エネルギー

■ 化学反応と結合エネルギー

Q) 結合エネルギーとは？

A) 分子の化学結合を解離させて孤立した原子の状態にするのに必要なエネルギーを **結合エネルギー** と呼び、記号 D で表す

例) 1 mol の水素分子の H-H 結合を解離させて孤立した 2 mol の H 原子にする場合は



なので H-H 結合の結合エネルギーは

$$D(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$$

19

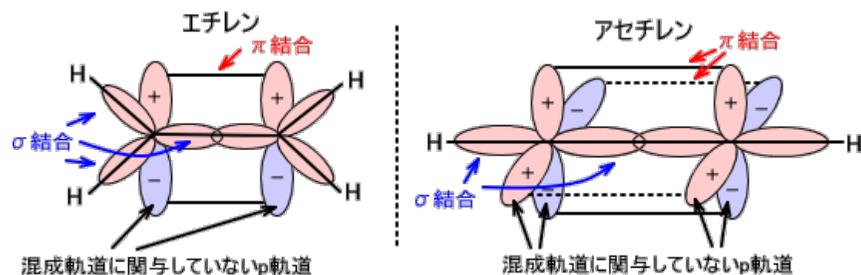
結合エネルギー (※単位は kJ/mol)

	-H	-C	-N	-O	=C	=N	=O	≡C	≡N
H-	436	412	388	463					
C-	412	348	305	360					
N-	388	305	163	157					
O-	463	360	157	146					
C=					612	613	743		
N=					613	409	632		
O=					743	632	497		
C≡								838	890
N≡								890	945

20

Q) 二重結合や三重結合はなぜ安定か？

A) π 結合を形成しているから



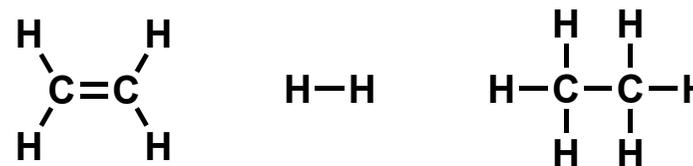
Q) π 結合の魅力は？

A) 詳しくは「量子化学」で！

21

例題

次の反応のエンタルピー変化 $\Delta_r H$ を結合エネルギーのデータを参考にして推定せよ：



22

例題の解答

反応では $\text{C}=\text{C}$ 結合と $\text{H}-\text{H}$ 結合が解離して、 $\text{C}-\text{C}$ 結合が1本と $\text{C}-\text{H}$ 結合が2本生成する。エンタルピー変化の推定値は

$$\Delta_r H = D(\text{C}=\text{C}) + D(\text{H}-\text{H}) - D(\text{C}-\text{C}) - 2 \times D(\text{C}-\text{H})$$

$$= 612 + 436 - 348 - 2 \times 412$$

$$= -124 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow \text{発熱反応}$$

23

結合エネルギーの計算ができれば…



化学反応のエンタルピー変化をまあまあ「予測」できるんだね

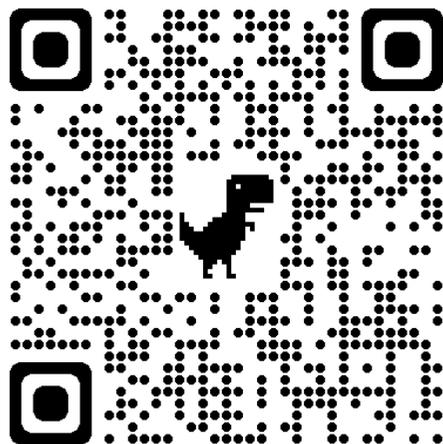
でも、結合エネルギーって値を覚えてないと使えないじゃん…



24

結合エネルギーの計算が手軽にできるよ！

→ PuzMol (<https://play.puzmol.com>)



25

演習 (3)

以下に示す反応エンタルピー変化を用いて C-H および C-C の結合エネルギーを求めよ：



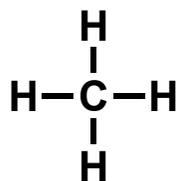
26

演習 (3) の考え方

- ① C-H の結合エネルギーを考えると、メタンを原子化するときのエンタルピー変化を参考にする



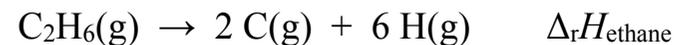
C-H の結合エネルギーは $\Delta_r H_{\text{methane}}$ の 4 分の 1 になる



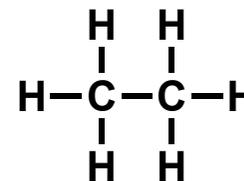
27

演習 (3) の考え方

- ① C-C の結合エネルギーを考えると、エタンを原子化するときのエンタルピー変化を参考にする



C-C の結合エネルギーは $\Delta_r H_{\text{ethane}}$ から 6 本の C-H の結合エネルギーを差し引いたものになる



28