

6章 熱化学

問題

■演習

【1】

解答

問1 2.4kJ

問2 $\text{HCl}_{\text{aq}} + \text{NaOH}_{\text{aq}} \rightarrow \text{NaCl}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} + 58\text{kJ}$

問3 18kJ

解説

問1 右図のようすに補助線を書くと、水酸化ナトリウムを加えたことによって31℃まで上昇したことがわかる。

したがって、水酸化ナトリウム2.0gを加えたことにより、水溶液52.0gを $31 - 20 = 11$ [℃]上昇させたことになるから、その発熱量は

$$\begin{aligned} 4.2 \times 52.0 \times 11 &= 2.40 \times 10^3 \text{ [J]} \\ &= 2.40 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

問2 NaOH 2.0 g を物質量に換算すると

$$\frac{2.0}{40.0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。一方、加えた HCl の物質量は

$$1.0 \times 75 \times 10^{-3} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。この反応は、 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ で表されることから、実際に反応したのは、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。したがって、中和熱 [kJ/mol] は次のように求められる。

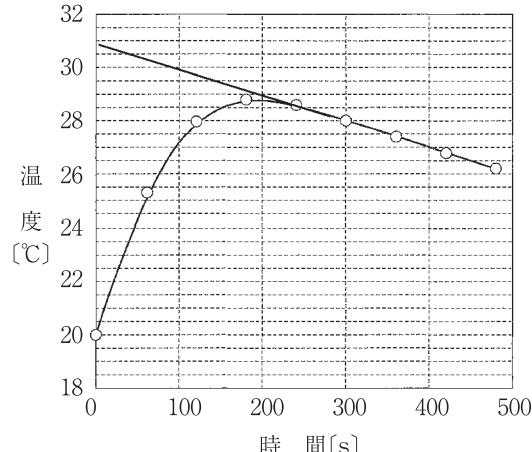
$$\frac{4.2 \times (52 + 75 \times 1.0) \times 5.4}{5.0 \times 10^{-2}} = 5.76 \times 10^4 \text{ [J/mol]} = 57.6 \text{ [kJ/mol]}$$

問3 [実験3] から、濃硫酸の水への溶解による発熱量 Q_3 は

$$Q_3 = 4.2 \times (10 \times 1.8 + 100 \times 1.0) \times 25 = 1.239 \times 10^4 \text{ [J]} = 12.39 \text{ [kJ]}$$

である。求める反応熱は、濃硫酸の水への溶解による発熱量と、濃硫酸と水酸化ナトリウムの中和熱の和であるが、強酸と強塩基の中和熱は種類によらずほぼ一定なので、 Q_3 と、問2で求めた値を用いることができる。硫酸の物質量は0.18molであるから、中和する酸・塩基の物質量は、水酸化ナトリウムの物質量の0.10molに等しいので

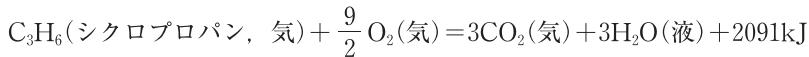
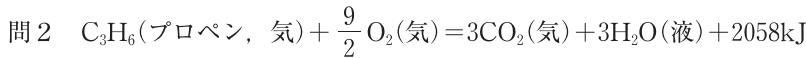
$$Q = 12.39 + 57.6 \times 0.10 = 18.15 \text{ [kJ]}$$



【2】

解答

問1 炭素原子からなる単体のうち、 25°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ で最も安定に存在するのは黒鉛であるため、これを化合物の生成熱の基準とする。



(生成熱) プロパン； -18kJ/mol , シクロプロパン； -51kJ/mol

(安定な化合物) プロパン

(理由) シクロプロパンに比べ、プロパンの方がエネルギーが小さいため安定といえる。

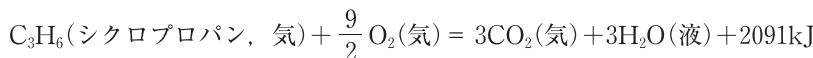
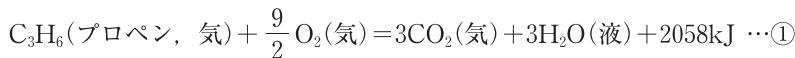
問3 $+33\text{kJ}$ (1 mol のシクロプロパンあたり)

問4 プロパン； -3kJ/mol , シクロプロパン； $+81\text{kJ/mol}$

解説

問1 生成熱は、 25°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ で安定な単体を基準としている(熱化学的標準状態)。同素体が存在する場合は、最も安定に存在するものが基準となる。酸素ではオゾン O_3 ではなく酸素 O_2 である。また、炭素では黒鉛(ダイヤモンドのエネルギー値は高い)、水は液体の状態を基準とする。

問2 分子式 C_3H_6 の化合物としては、プロパンとシクロプロパンがある。この2つの化合物の燃焼熱を表す熱化学方程式は、次のように書ける。



$\cdots \text{②}$

また、水素(気)と炭素(黒鉛)の燃焼熱を表す熱化学方程式は、次のように書ける。



プロパン、シクロプロパンの生成熱 Q_p [kJ/mol], Q_c [kJ/mol] を表す熱化学方程式は次のように書ける。



⑤式は、③式 $\times 3$ + ④式 $\times 3$ - ①式より

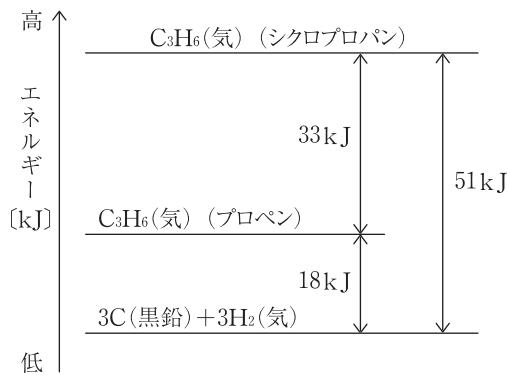
$$Q_p = 286 \times 3 + 394 \times 3 - 2058 = -18 \text{ [kJ/mol]}$$

⑥式は、③式 $\times 3$ + ④式 $\times 3$ - ②式より

$$Q_c = 286 \times 3 + 394 \times 3 - 2091 = -51 \text{ [kJ/mol]}$$

したがって、プロパン、シクロプロパンは $3\text{C(黒鉛)} + 3\text{H}_2(\text{気})$ に比べて、それぞれ 18kJ ,

51kJだけエネルギーが高い。よって、エネルギーの低いプロパンのほうがより安定である。

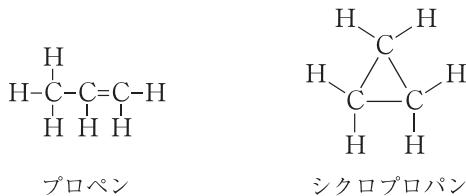


問3 上のエネルギー図より、 $51 - 18 = 33$ [kJ] の発熱とわかる。

問4 黒鉛を炭素原子にするエネルギーを表す熱化学方程式は次のように書ける。



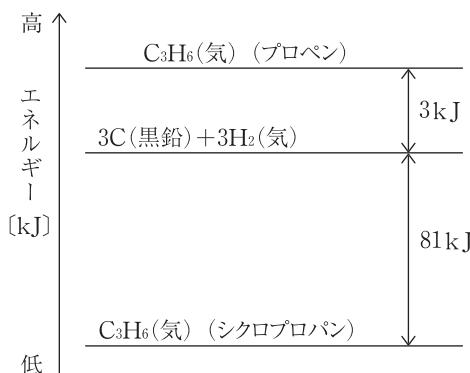
表2の値を用いてプロパンとシクロプロパンの生成熱 Q_p [kJ/mol], Q_c [kJ/mol] を考える。



$$Q_p = 416 \times 6 + 612 + 348 - (717 \times 3 + 436 \times 3) = -3 \text{ [kJ/mol]}$$

$$Q_c = 416 \times 6 + 348 \times 3 - (717 \times 3 + 436 \times 3) = +81 \text{ [kJ/mol]}$$

とくにシクロプロパンでは、問2で求めた生成熱の値と比べると大きな差がある。シクロプロパンでは、環を構成しているC原子の結合角は、アルカンの一般的なC-C結合の結合角(109.5°)よりもかなり小さく、環に大きな歪みを生じている。このため、シクロプロパンのC-Cの結合エネルギーは、アルカンのC-Cの結合エネルギーに比べてかなり小さな値となっている。



【3】

解答

$$-7.2 \times 10^2 \text{ kJ}$$

解説

KCl(固)が K^+ (気)と Cl^- (気)になる変化は、次のような段階を経ると考えられる。

- ① KCl(固)が K(固)と $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$ (気)になる。これは KCl(固)の生成反応の逆反応だから、問題文の熱化学方程式より 437kJ の吸熱となる。

- ② K(固)が K(気)になる。K(固)の昇華だから、89kJ の吸熱である。

- ③ K(気)が K^+ (気)になる。K(気)のイオン化エネルギーより、419kJ の吸熱となる。

- ④ $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$ (気)が Cl(気)になる。Cl₂(気)の結合エネルギーの半分で、 $\frac{1}{2} \times 240$ [kJ] の吸熱となる。

- ⑤ Cl(気)が Cl^- (気)になる。Cl(気)の電子親和力より、349kJ の発熱である。

ヘルスの法則より、Q は①～⑤の熱量の総和になる。

$$Q = -437 - 89 - 419 - 240 \times \frac{1}{2} + 349 = -716 \text{ [kJ]}$$

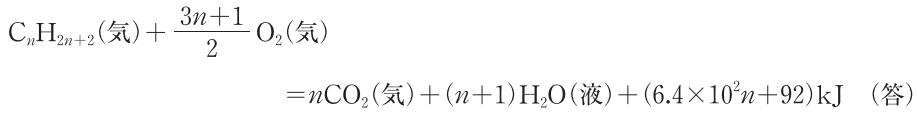
【4】

解答

ア アルカン C_nH_{2n+2} の分子量は $14.0n+2.0$ であるから、アルカン 1mol を燃焼させたときの発熱量（燃焼熱）は次のようになる。

$$46.0 \times (14.0n+2.0) = 6.44 \times 10^2 n + 92.0 \text{ [kJ/mol]}$$

したがって、アルカンの燃焼の熱化学方程式は次のように表される。



(注) この問い合わせではアルカンは気体であるとして扱った。

イ シクロオクタンの燃焼熱を Q_1 [kJ/mol] とすると、熱化学方程式は次のように表される。



与えられた結合エネルギーの値より

$$C_8H_{16}(\text{気}) = 8C(\text{気}) + 16H(\text{気}) - (3.7 \times 10^2 \times 8 + 4.1 \times 10^2 \times 16) \text{ kJ} \quad \boxed{1}$$

$$O_2(\text{気}) = 2O(\text{気}) - 5.0 \times 10^2 \text{ kJ} \quad \boxed{2}$$

$$CO_2(\text{気}) = C(\text{気}) + 2O(\text{気}) - 8.0 \times 10^2 \times 2 \text{ kJ} \quad \boxed{3}$$

$$H_2O(\text{気}) = 2H(\text{気}) + O(\text{気}) - 4.6 \times 10^2 \times 2 \text{ kJ} \quad \boxed{4}$$

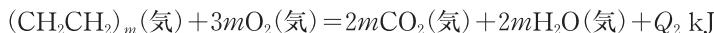
これらより、 $\boxed{1}$ 式 + $\boxed{2}$ 式 × 12 - $\boxed{3}$ 式 × 8 - $\boxed{4}$ 式 × 8 を計算すると

$$\begin{aligned} Q_1 &= -(3.7 \times 10^2 \times 8 + 4.1 \times 10^2 \times 16) - 5.0 \times 10^2 \times 12 \\ &\quad + 8.0 \times 10^2 \times 2 \times 8 + 4.6 \times 10^2 \times 2 \times 8 \\ &= 4.64 \times 10^3 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

したがって、シクロオクタン C_8H_{16} (分子量 112.0) 1g を燃焼させたときの発熱量は

$$\frac{4.64 \times 10^3}{112.0} = 41.42 \text{ [kJ/g]}$$

一方、ポリエチレンに関して、重合度 m は十分大きいので、末端の影響は無視することができる。このことを考慮し、ポリエチレンの燃焼熱を Q_2 [kJ/mol] とすると、熱化学方程式は次のように表される。



与えられた結合エネルギーの値より

$$(CH_2CH_2)_m(\text{気}) = 2mC(\text{気}) + 4mH(\text{気}) - (3.7 \times 10^2 \times 2m + 4.1 \times 10^2 \times 4m) \text{ kJ} \quad \boxed{5}$$

これより、 $\boxed{5}$ 式 + $\boxed{2}$ 式 × 3m - $\boxed{3}$ 式 × 2m - $\boxed{4}$ 式 × 2m を計算すると

$$\begin{aligned} Q_2 &= -(3.7 \times 10^2 \times 2m + 4.1 \times 10^2 \times 4m) - 5.0 \times 10^2 \times 3m \\ &\quad + 8.0 \times 10^2 \times 2 \times 2m + 4.6 \times 10^2 \times 2 \times 2m \\ &= 1.16 \times 10^3 m \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

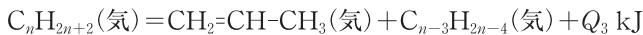
したがって、ポリエチレン $(CH_2CH_2)_m$ (分子量 $28.0m$) 1g を燃焼させたときの発熱量は

$$\frac{1.16 \times 10^3 m}{28.0m} = 41.42 \text{ [kJ/g]}$$

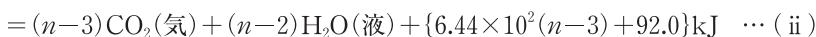
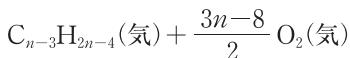
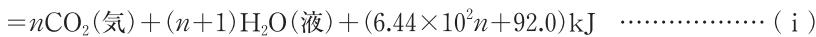
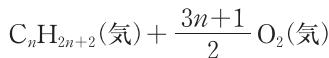
(答) シクロオクタン；41kJ/g, ポリエチレン；41kJ/g

(注) この問い合わせでは物質はすべて気体であるとして扱った。

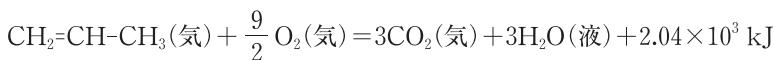
ウ この反応の反応熱を Q_3 [kJ/mol] とすると、熱化学方程式は次のように表される。



問アで求めた熱化学方程式を用いると、炭素数 n と炭素数 $n-3$ のアルカンの燃焼の熱化学方程式は次のように表される。



また、プロピレンの燃焼熱を表す熱化学方程式は



..... (iii)

これらより、(i)式 - (ii)式 - (iii)式を計算すると

$$Q_3 = 6.44 \times 10^2 n + 92.0 - \{6.44 \times 10^2(n-3) + 92.0\} - 2.04 \times 10^3$$

$$= -1.08 \times 10^2 \text{ [kJ]}$$

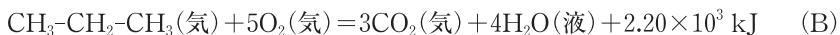
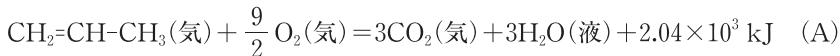
(答) $-1.1 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$

(注) この問いではアルカンは気体であるとして扱った。

エ この反応の反応熱を Q_4 [kJ/mol] とすると、熱化学方程式は次のように表される。



プロピレンとプロパンの燃焼熱を表す熱化学方程式は次のように表される。



また、表1-2の値より



これらより、(B)式 - (A)式 - (C)式 + (D)式を計算すると

$$Q_4 = 2.20 \times 10^3 - 2.04 \times 10^3 - 242 - 44.3 = -1.263 \times 10^2 \text{ [kJ]}$$

(答) $-1.3 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$

解説

ア アルカン C_nH_{2n+2} 1mol の質量は $(14.0n + 2.0)$ [g] である。アルカン 1g を燃焼させたときの発熱量は状態によらず 46.0 kJ/g であると与えられているので、アルカン 1mol の燃焼熱は「解答」に示す値になる。

イ シクロオクタン C_8H_{16} は、分子内に 8 個の C-C 結合と 16 個の C-H 結合を含んでいる。したがって、与えられた結合エネルギーの値より、シクロオクタンについて「解答」の[1]式

のように書ける。なお、 25°C 、 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$ において、シクロオクタンと水は液体の状態が最も安定であるが、この問題ではそれぞれの蒸発熱の値が与えられていないので、シクロオクタンの燃焼に関して物質はすべて気体であるとして扱った。

また、ポリエチレン $\text{H}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_m-\text{H}$ は、分子内に $(2m-1)$ [個] の C-C 結合と $(4m+2)$ [個] の C-H 結合を含んでいる。ここで、問題文より m の値は十分に大きいので、 $2m-1 \approx 2m$ 、 $4m+2 \approx 4m$ と近似できる。したがって、与えられた結合エネルギーの値より、ポリエチレンについて「解答」の⑤式のように書ける。なお、 25°C 、 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$ において、ポリエチレンは固体の状態が最も安定であるが、この問題ではポリエチレンの昇華熱の値が与えられていないので、ポリエチレンの燃焼に関して物質はすべて気体であるとして扱った。

ウ 問アより、炭素数 n のアルカンの燃焼熱は $(6.44 \times 10^2 n + 92.0)$ [kJ/mol]、炭素数 $n-3$ のアルカンの燃焼熱は $\{6.44 \times 10^2(n-3) + 92.0\}$ [kJ/mol]、またプロピレンの燃焼熱は $2.04 \times 10^3\text{kJ/mol}$ であるから、(反応熱) = (反応物の燃焼熱の総和) - (生成物の燃焼熱の総和) の関係を用いて

$$\begin{aligned} Q_3 &= (6.44 \times 10^2 n + 92.0) - \{6.44 \times 10^2(n-3) + 92.0\} + 2.04 \times 10^3 \\ &= -1.08 \times 10^2 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

と求めてもよい。

エ プロピレンとプロパンの燃焼熱はそれぞれ $2.04 \times 10^3\text{kJ/mol}$ 、 $2.20 \times 10^3\text{kJ/mol}$ と与えられている。また、液体の水が生成するときの水素の燃焼熱は、表 1-2 における気体の水の生成熱の値と 25°C での水の蒸発熱の値から、 $(242 + 44.3)\text{kJ/mol}$ とわかるので、(反応熱) = (反応物の燃焼熱の総和) - (生成物の燃焼熱の総和) の関係を用いて

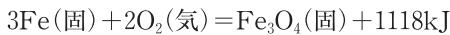
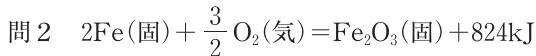
$$\begin{aligned} Q_4 &= 2.20 \times 10^3 - \{2.04 \times 10^3 + (242 + 44.3)\} \\ &= -1.263 \times 10^2 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

と求めてもよい。

添削課題

解答

問1 (あ) 大きい (い) 小さい (う) 経路 (え) 状態



問3 Fe_3O_4 の質量 : 14g 発生する熱量 : 67kJ

(計算過程) 問2より, 物質量比は $\text{Fe} : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3 : 1$ であるから, 10g の Fe(原子量 56)から生じる Fe_3O_4 (式量 232)の質量は

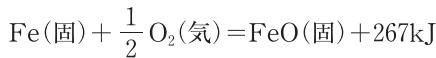
$$\frac{10}{56} \times \frac{1}{3} \times 232 = 13.8 \text{ [g]}$$

また, 発生する熱量は

$$\frac{10}{56} \times \frac{1}{3} \times 1118 = 66.5 \text{ [kJ]}$$

問4 Fe_2O_3

(理由) FeO (固)の生成熱は次の熱化学方程式で表される。



1mol の Fe が酸化されて生じる酸化鉄と熱は次のように比較できる。

1mol の FeO と, 267kJ の熱が生じる

$\frac{1}{2}$ mol の Fe_2O_3 と, $\frac{824}{2} = 412$ [kJ] の熱が生じる

$\frac{1}{3}$ mol の Fe_3O_4 と, $\frac{1118}{3} = 372.6$ [kJ] の熱が生じる

酸素, エネルギーともに十分ある環境で, きわめて長い時間経過すると, もっとも熱的に安定な化合物が多く生成するので, 鉄鉱石に埋蔵されている酸化物は, 主に Fe_2O_3 である。

解説

エネルギー図は次のようになる。

