

一般化学

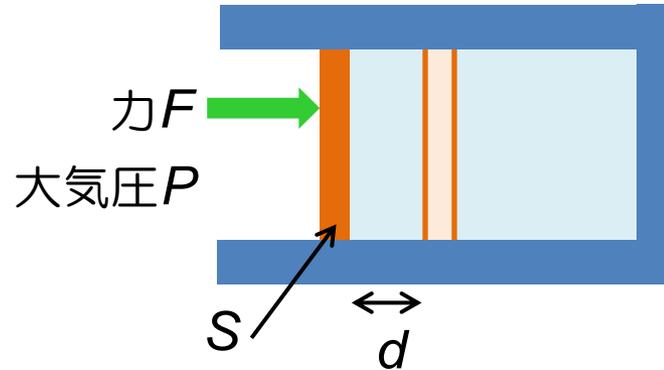
- Chemistry -

第9回 熱化学とエネルギー

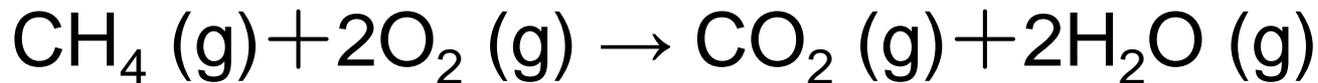
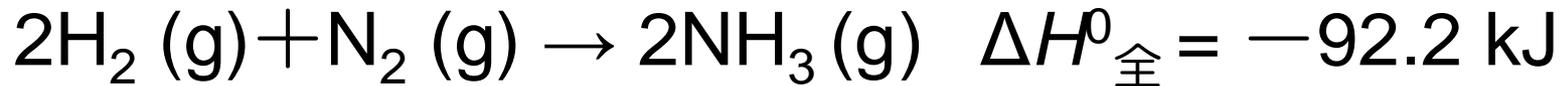
東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

本日の最重要ポイント

■ 膨張による仕事



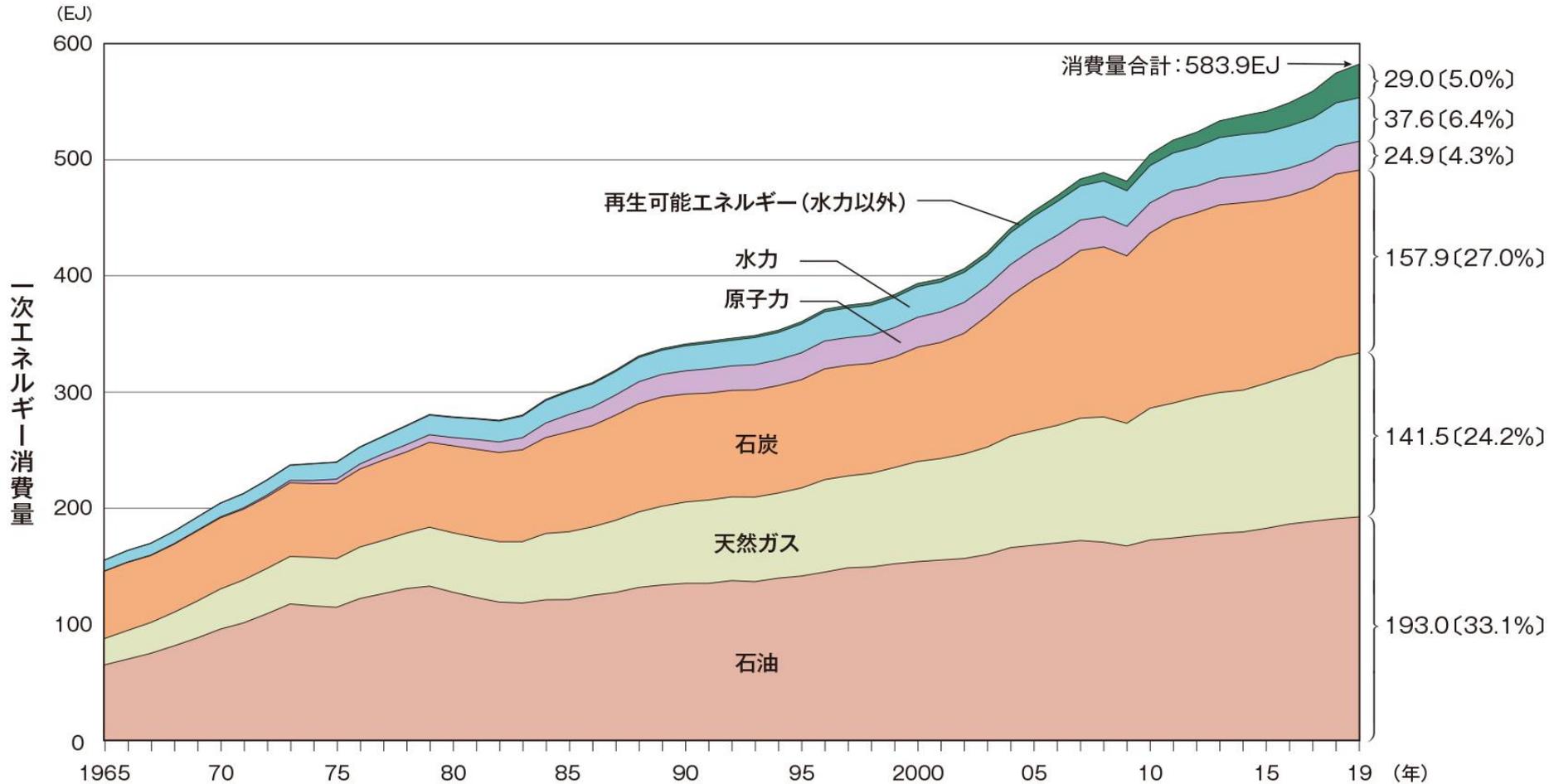
■ ヘスの法則と生成熱、燃焼熱の計算



$$\Delta H^0_{\text{全}} = -668 \text{ kJ/mol}$$

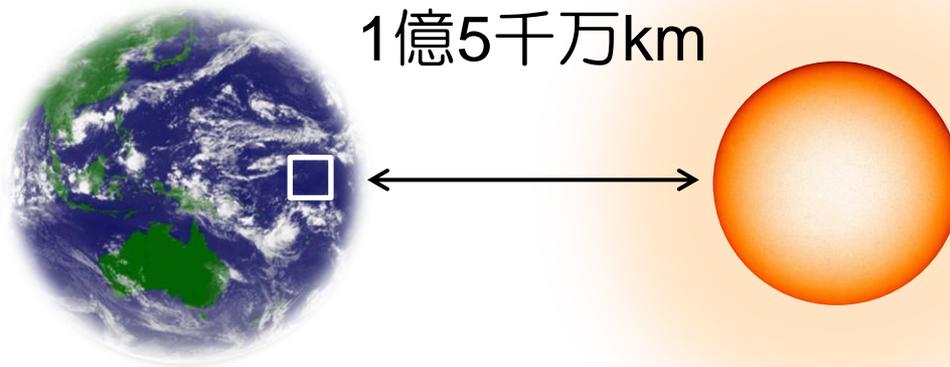
ヘスの法則を用いて様々な物質のエンタルピーを計算できるようにする

エネルギーとその変化



(注) 四捨五入の関係で合計値が合わない場合がある
〔 〕内は全体に占める割合
1EJ(=10¹⁸J)は原油約2,580万kℓの熱量に相当(EJ:エクサジュール)

地球が太陽から受けるエネルギー



地球が太陽から受けるエネルギーとその利用を考えてみよう

太陽から $1.4 \text{ kJ/m}^2\text{s}$

地球全体($1.3 \times 10^8 \text{ km}^2$)で $170 \text{ 兆kJ} = 1.7 \times 10^{14} \text{ kJ}$

年間 $5.4 \times 10^{24} \text{ J}$

人類の年間消費エネルギー $6 \times 10^{20} \text{ J} \rightarrow$ 約1万分の1

植物の光合成によって固定されるエネルギーも約1万分の1

植物の労働

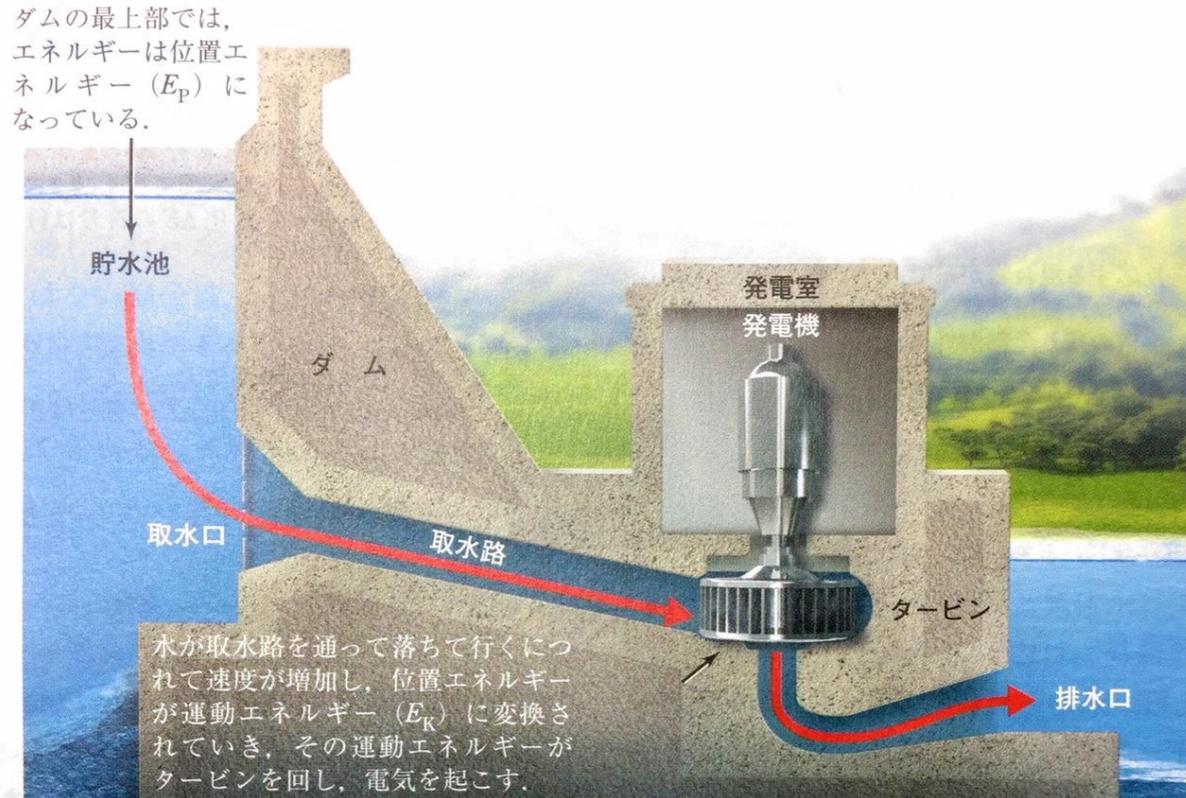
<全ての収支は保持されている>



地球のからくり

エネルギーとその変化

教科書8.1



- エネルギー
- 熱を与える、仕事を
する能力
- 運動エネルギー
- 位置エネルギー
- 熱エネルギー
- 化学エネルギー

図8.1

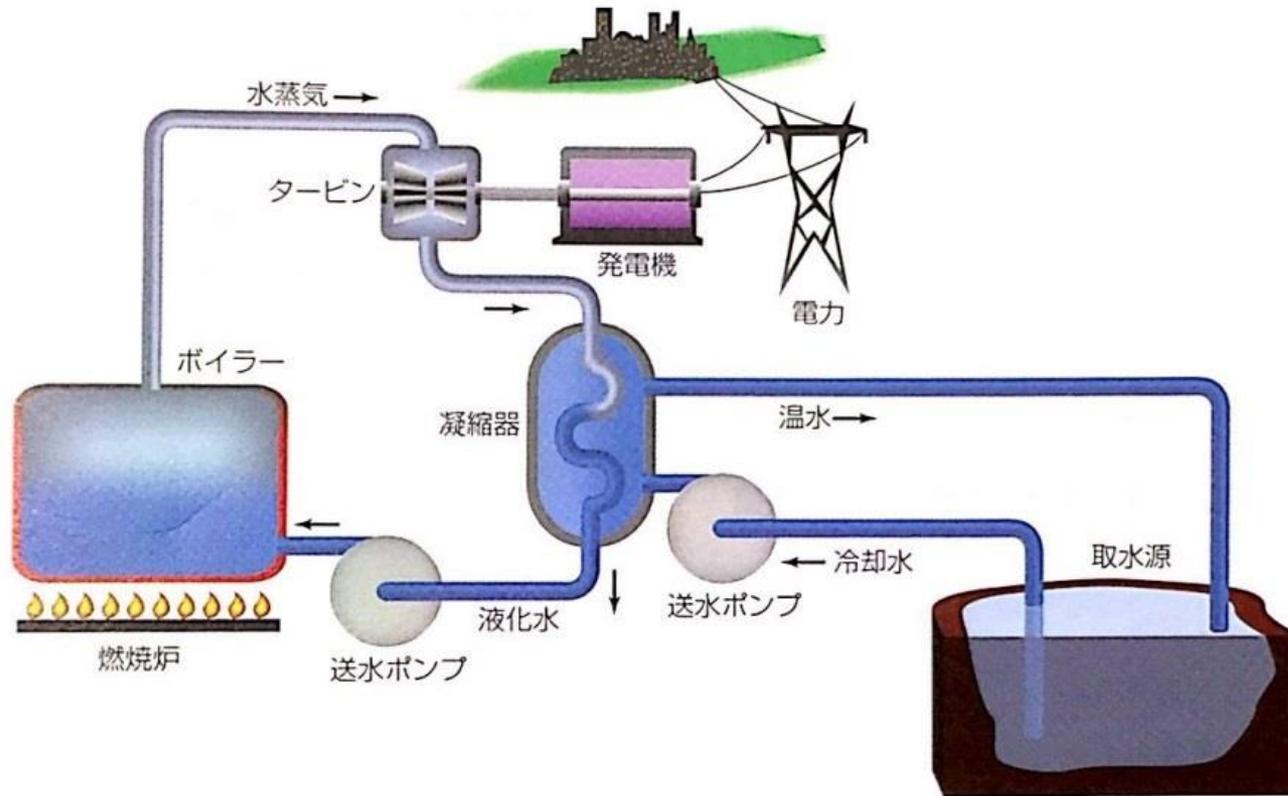
水力発電

位置エネルギー → 運動エネルギー → 電気エネルギー

*エネルギー保存則

エネルギーとその変化

教科書8.1



火力、原子力、地熱、太陽熱発電
熱エネルギー→運動エネルギー→電気エネルギー

実感する
化学より

(化学結合、質量差、温度差、光)

*エネルギー保存則
= 熱力学第一法則

エネルギーとその変化

教科書8.1

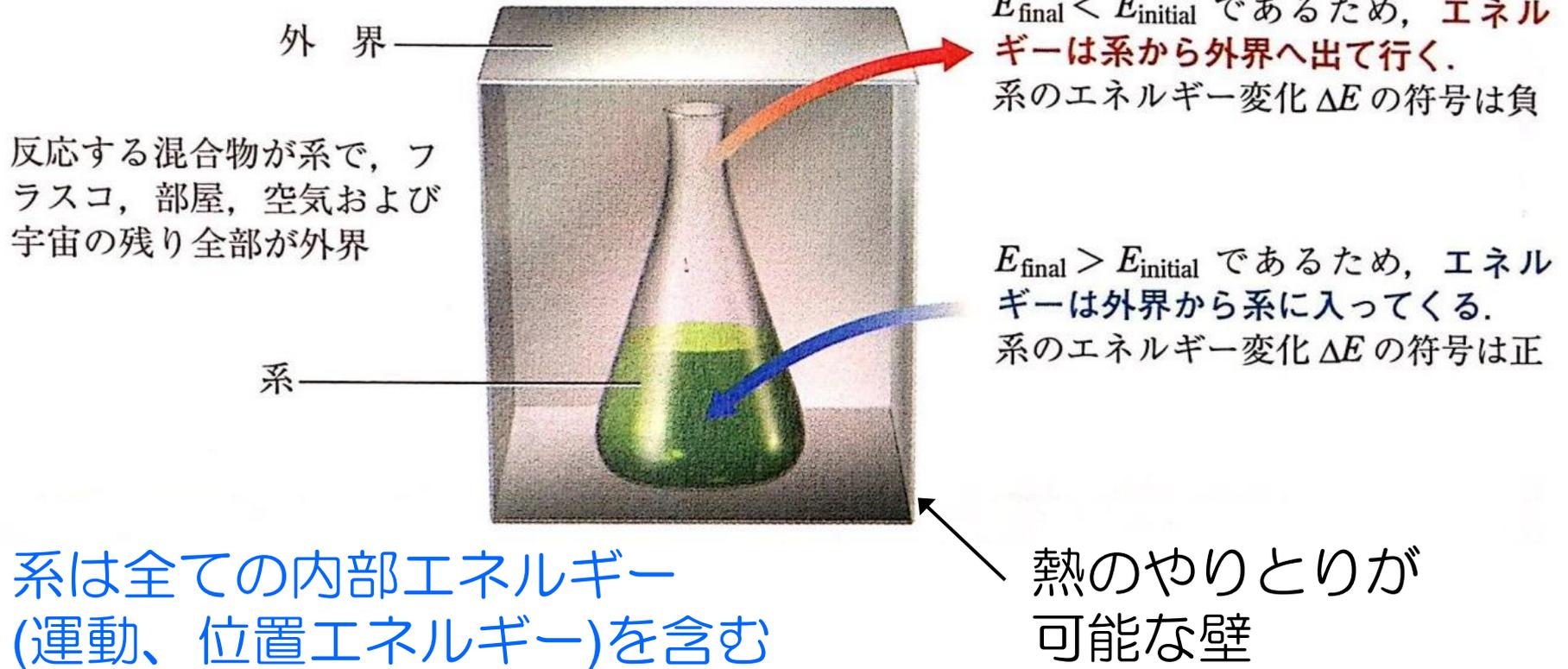
Q. ドーナツ1個が代謝されるときエネルギーは400 kcal
石油1年で消費されるエネルギーはドーナツ何個分か

Q. ある石炭火力発電所の発電量は300 MWである。
石炭の発熱量を30 kJ/gとして1年間の運転で燃やされる
石炭の量をkg単位で表せ ($W = J/s$)

熱エネルギーと状態関数

エネルギー変化は、最初と最後の状態の差

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$



1 molのメタンの燃焼



$$\Delta E = -802 \text{ kJ}$$

$\Delta E < 0 \rightarrow$ 始状態より終状態の方がE低い=発熱反応

*内部エネルギー変化が重要

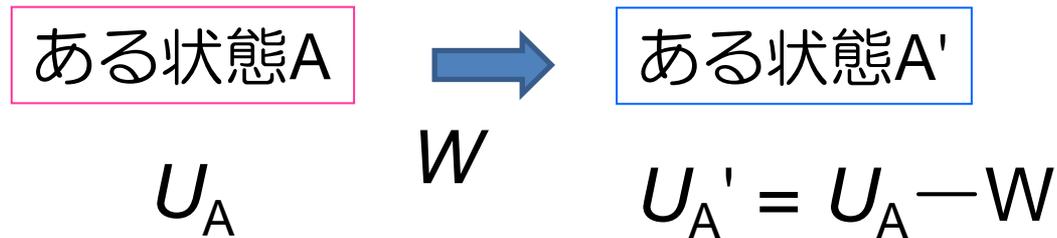
内部エネルギーは系の現在だけに関する状態量

圧力、体積、温度 \rightarrow 状態量

仕事、熱 \rightarrow 状態量ではない

Q. つまりどういうことか?

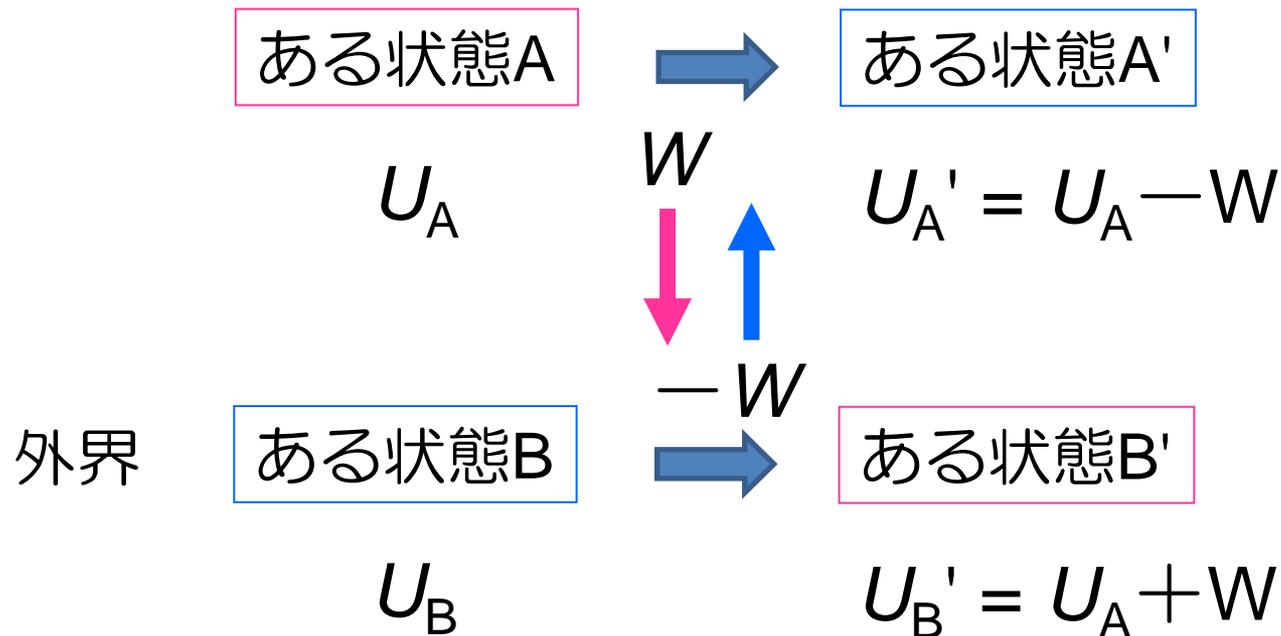
仕事の定義(エネルギーの定義)



- 状態変化の間に外界に W の仕事を行なった
- このとき内部エネルギーは U_A から U_A' に変化した

膨張による仕事

仕事の定義(エネルギーの定義)

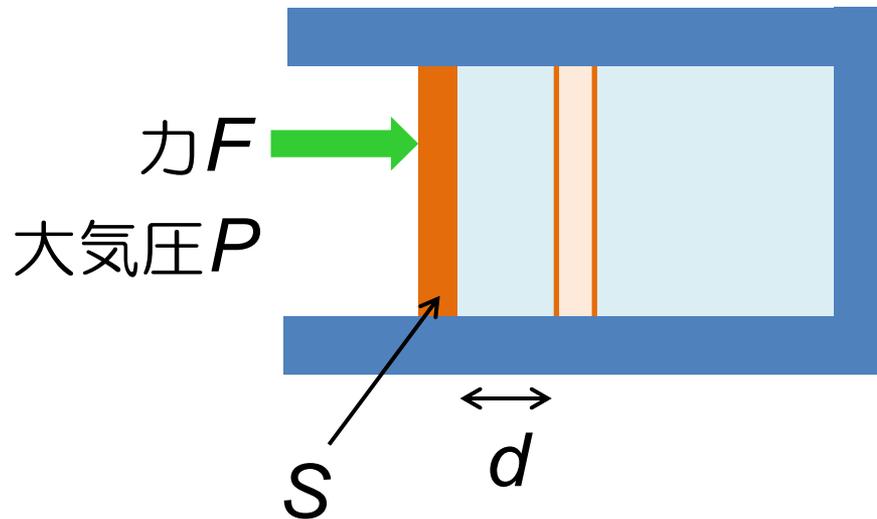


状態Aは W の仕事の状態Bへ行い

状態Bは W の仕事を受ける(状態Aへ $-W$ の仕事をする)

膨張による仕事

ピストンがする仕事を考えよう



仕事

$$\begin{aligned} W &= F \times d \\ &= -P \times A \times d \\ &= -P \times \Delta V \end{aligned}$$

* F の方向からピストンが気体に対してする仕事なので膨張時の W は負

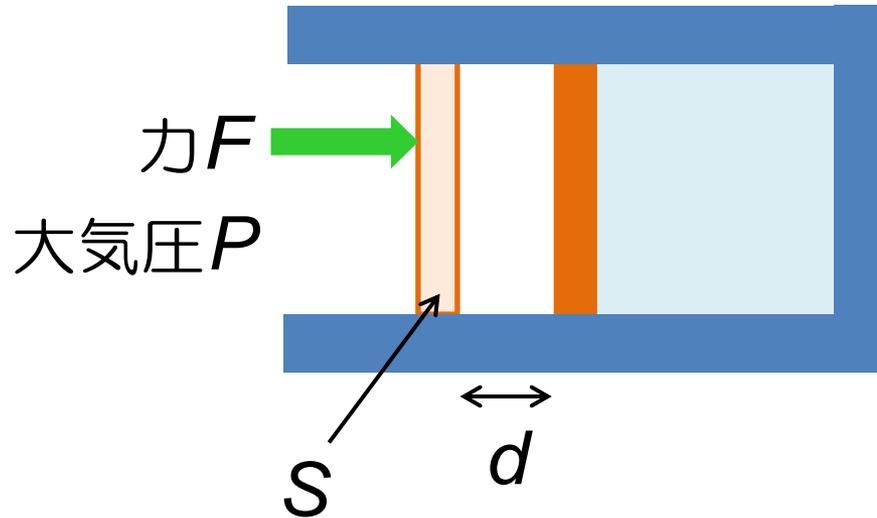
ピストン中でガスが発生するような反応が起きれば外に向かってピストンを動かす負の仕事が発生する

*P.165右上の反応

Q. 1気圧で1 Lの変化をしたときの仕事を求めよ

膨張による仕事

ピストンがする仕事を考えよう



仕事

$$\begin{aligned} W &= F \times d \\ &= -P \times A \times d \\ &= -P \times \Delta V \end{aligned}$$

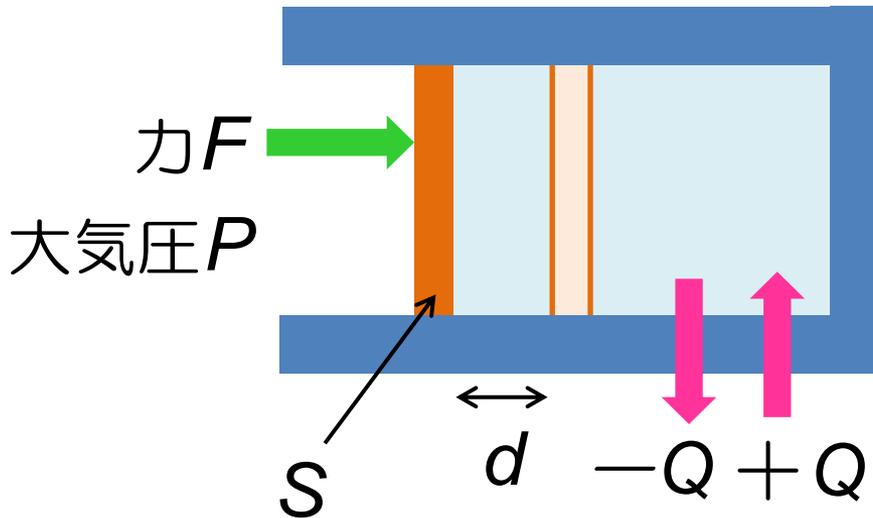
* F の方向からピストンが気体に対してする仕事なので収縮時の W は負

アンモニア合成のようにピストン中で気体のモル数が減少する反応が起きれば内に向かってピストンを動かす正の**仕事**が発生する *P.166中ごろの反応

Q. 例題8.1を解きましょう

エネルギーとエンタルピー

これまでの考察に系がやりとりする熱 Q を加えよう



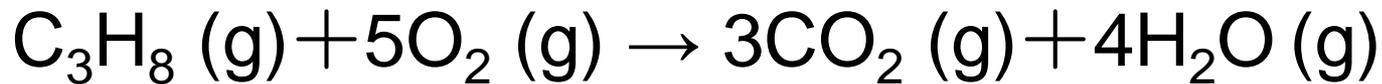
系のエネルギー変化

$$\begin{aligned}\Delta E &= Q + W \\ &= Q - P\Delta V\end{aligned}$$

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

1. 系の反応が一定体積条件で起きる場合
 $\Delta V = 0 \rightarrow Q_v = \Delta E$ (定積反応熱)
2. 系の反応が一定圧力条件で起きる場合
 $Q_p = \Delta E + P\Delta V$ (定圧反応熱)
 $= \Delta H$ (エンタルピー変化)

エンタルピーの定義は、 $H = E + PV$ だが重要なのは反応の前後の状態差である ΔH



閉じた容器内では $\Delta E = -2046 \text{ kJ}$

開いた容器では $\Delta H = -2044 \text{ kJ}$

$P\Delta V = +2 \text{ kJ} \rightarrow$ 大気に対する仕事

*様々な反応を比較可能なように基準(25°C, 1気圧)を揃えたのが熱力学的標準状態

P.169 物理変化/化学変化のエンタルピーを読みましょう

熱量計と熱容量

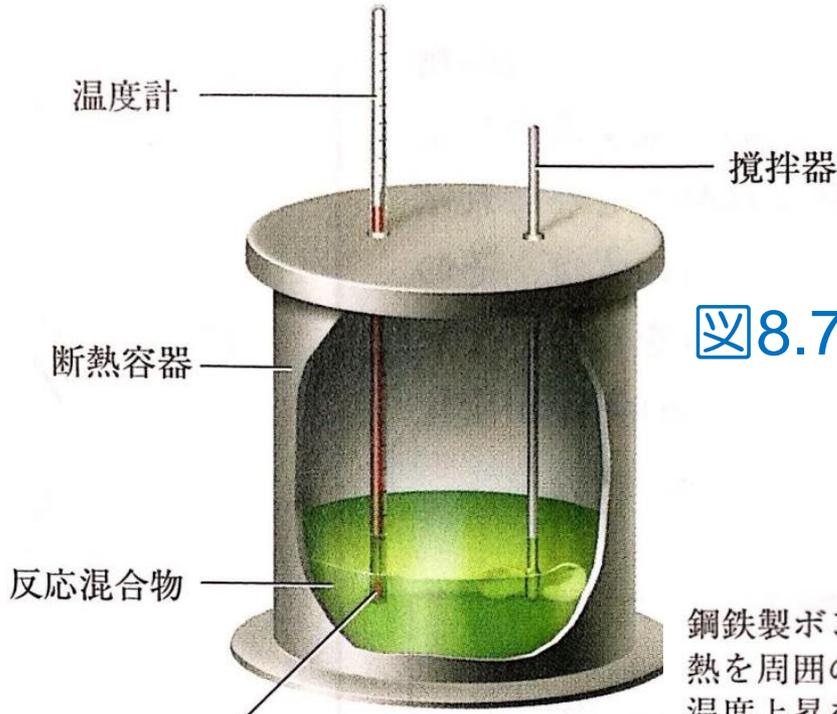


図8.7

反応に伴う温度変化の測定により、 ΔH が計算できる。

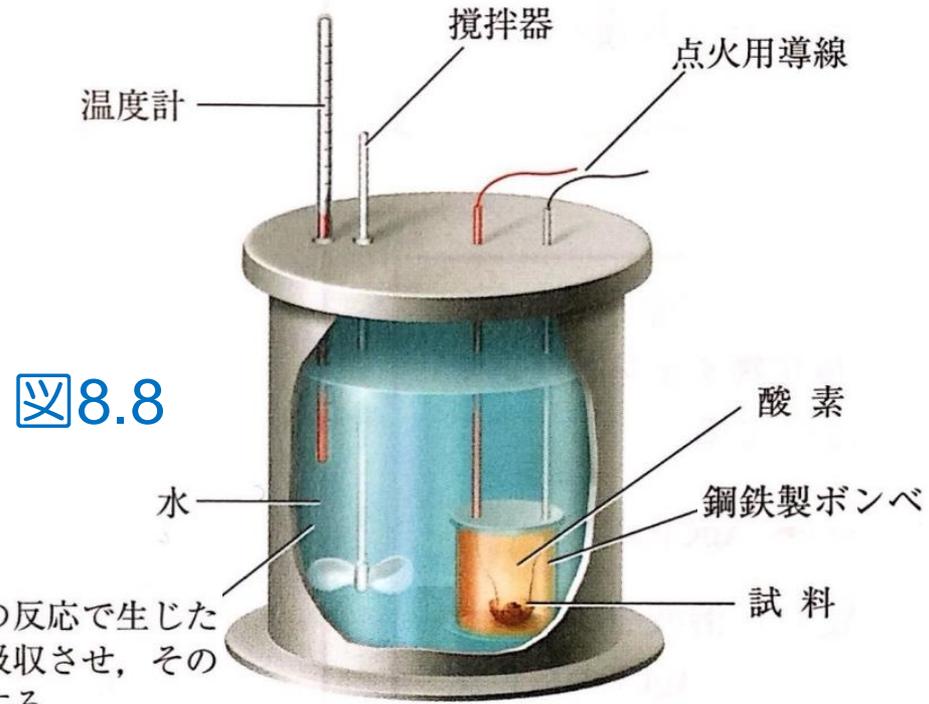


図8.8

鋼鉄製ボンベ中の反応で生じた熱を周囲の水に吸収させ、その温度上昇を測定する。

圧力一定でないので、 ΔE が計算できる

熱容量

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \left. \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \end{array} \right\} \text{熱量計で計測できる}$$

*熱容量は示量性、通常は比熱で比較 (表8.1を参考)

ハーバー・ボッシュ法

高温高压 (500 °C, 300気圧)下で
アンモニアを合成する方法

Fe_3O_4 (触媒)



*窒素の解離エネルギー 約10 eV

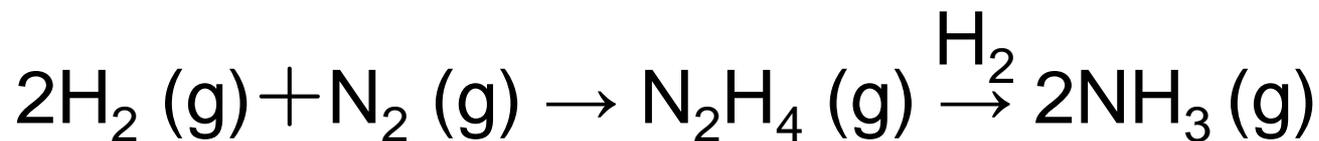
化学史上最大の成果

空気中の窒素原子を固定窒素
(硝酸アンモニウム)に変える



ヘスの法則

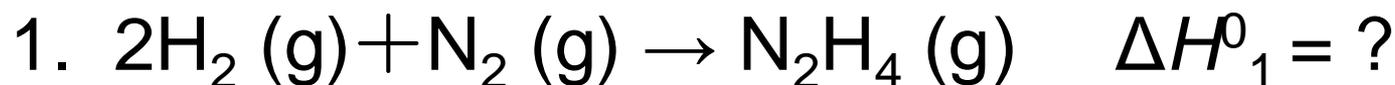
ハーバー・ボッシュ法の反応式



この全反応のエントルピーは



これを各過程に分解すると



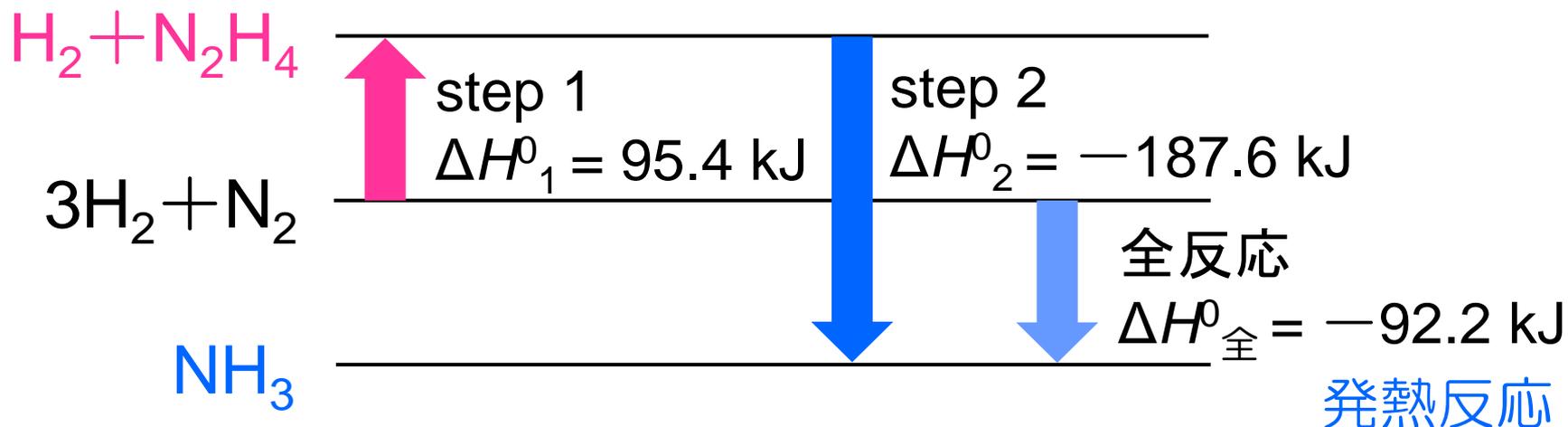
ΔH°_1 は直接測定できないが、ヘスの法則から

$\Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = \Delta H^{\circ}_{\text{全}}$ なので $\Delta H^{\circ}_1 = +95.4 \text{ kJ}$ と求まる

ヘスの法則

教科書8.8

ヘスの法則をエネルギーダイヤグラムで表すと



ヘスの法則

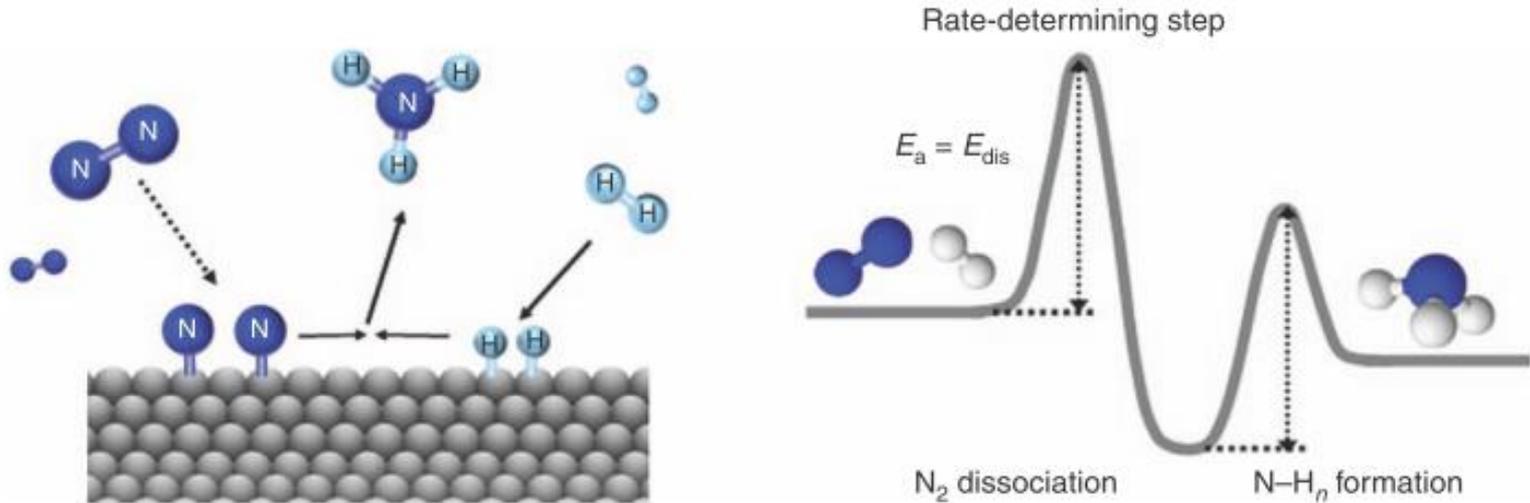
キーワード

反応全体のエンタルピー変化は、個々の反応ステップのエンタルピー変化の総和と等しい (教科書4.8一部既出)

Q. 例題8.6、問題8.12、問題8.13を解きましょう

反応と活性化エネルギー

図はアンモニア合成のエネルギーダイヤグラム



反応を開始するにはエンタルピー差のみ必要なのではなく
エネルギー障壁(活性化エネルギー)を乗り越える必要がある
*障壁を下げるのが触媒

標準生成熱

ヘスの法則が成り立つなら、反応式を組み合わせて計算でエンタルピーが出せるのではないか？

(ΔH はいつも実験で測定できるとは限らない)

→ 標準生成熱(物質1モル生成のエンタルピー変化)を使う

物質	化学式	ΔH_f° [kJ/mol]	物質	化学式	ΔH_f° [kJ/mol]
アセチレン	$C_2H_2(g)$	227.4	塩化水素	$HCl(g)$	-92.3
アンモニア	$NH_3(g)$	-46.1	酸化鉄(Ⅲ)	$Fe_2O_3(s)$	-824.2
二酸化炭素	$CO_2(g)$	-393.5	炭酸マグネシウム	$MgCO_3(s)$	-1095.8
一酸化炭素	$CO(g)$	-110.5	メタン	$CH_4(g)$	-74.8
エタノール	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	一酸化窒素	$NO(g)$	91.3
エチレン	$C_2H_4(g)$	52.3	水(g)	$H_2O(g)$	-241.8
グルコース	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273.3	水(l)	$H_2O(l)$	-285.8

表8.2 (付録Bも参)

1. 生成に伴う反応式は仮想的でよい
2. 各物質は標準状態(1気圧、25°C)で安定

標準生成熱

標準生成熱を用いた計算をしてみましょう

$$\Delta H_f^0 = \Delta H^0_{\text{生成物}} - \Delta H^0_{\text{反応物}}$$



$$\Delta H_f^0 \quad -1273.3 \quad \quad -277.4 \quad \quad -393.5 \text{ kJ/mol}$$

なので

$$\Delta H_f^0 = -277.4 \times 2 - 393.5 \times 2 + 1273.3 = -69.1 \text{ kJ/mol}$$

Q. 例題8.8、問題8.15を解きましょう

結合解離エネルギー

教科書8.10

結合の強さは結合解離エネルギーで決まる

キーワード



分子の結合を切断するのに必要なエネルギー(表5.1)

様々な物質の値を平均した平均結合エネルギーから
 ΔH が推定できる(分子レベルで見たエネルギー変化)

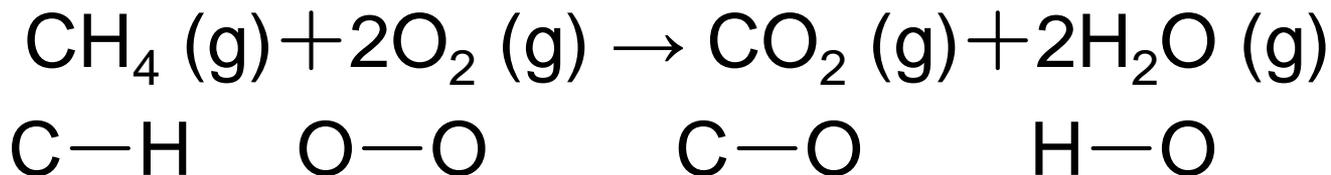


$$\begin{aligned} \Delta H &= D(\text{H}-\text{H}) + D(\text{Cl}-\text{Cl}) - 2D(\text{H}-\text{Cl}) \\ &= 436 + 243 - 2 \times 432 = -185 \text{ kJ/mol (発熱反応)} \end{aligned}$$

Q. 例題8.10を解きましょう

燃焼熱

同様にメタンの燃焼熱も計算できる

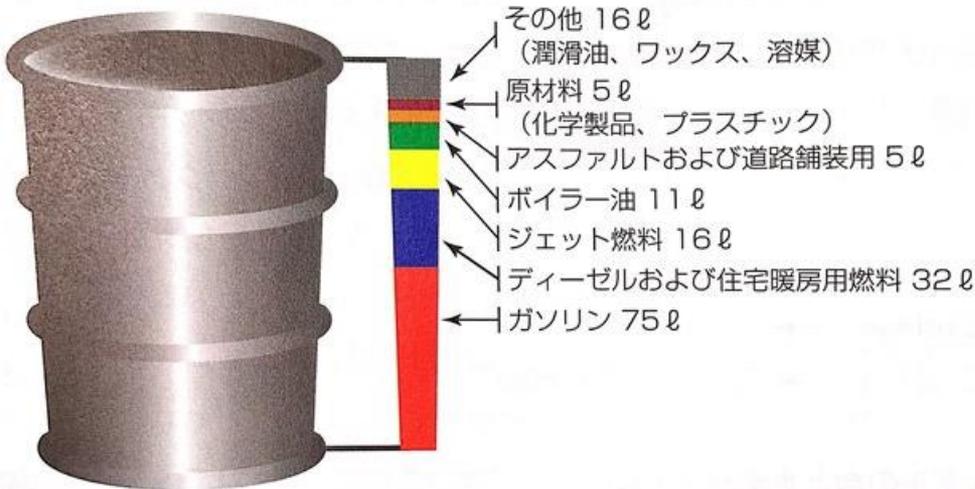


$$\begin{aligned} \Delta H &= 4D(\text{C—H}) + 2D(\text{O=O}) - 2D(\text{C=O}) - 2D(\text{H—O}) \\ &= 4 \times 410 + 2 \times 498 - 2 \times 732 - 4 \times 460 \\ &= -668 \text{ kJ/mol (発熱反応)} \end{aligned}$$

燃 料	燃焼エンタルピー		
	kJ/mol	kJ/g	kJ/mL
水素, H ₂ (g)	-285.8	-141.8	-9.9*
エタノール, C ₂ H ₅ OH(l)	-1366.8	-29.7	-23.4
グラファイト, C(s)	-393.5	-32.8	-73.8
メタン, CH ₄ (g)	-890.3	-55.5	-30.8*
メタノール, CH ₃ OH(l)	-725.9	-22.7	-17.9
オクタン, C ₈ H ₁₈ (l)	-5470	-47.9	-33.6
トルエン, C ₇ H ₈ (l)	-3910	-42.3	-36.7

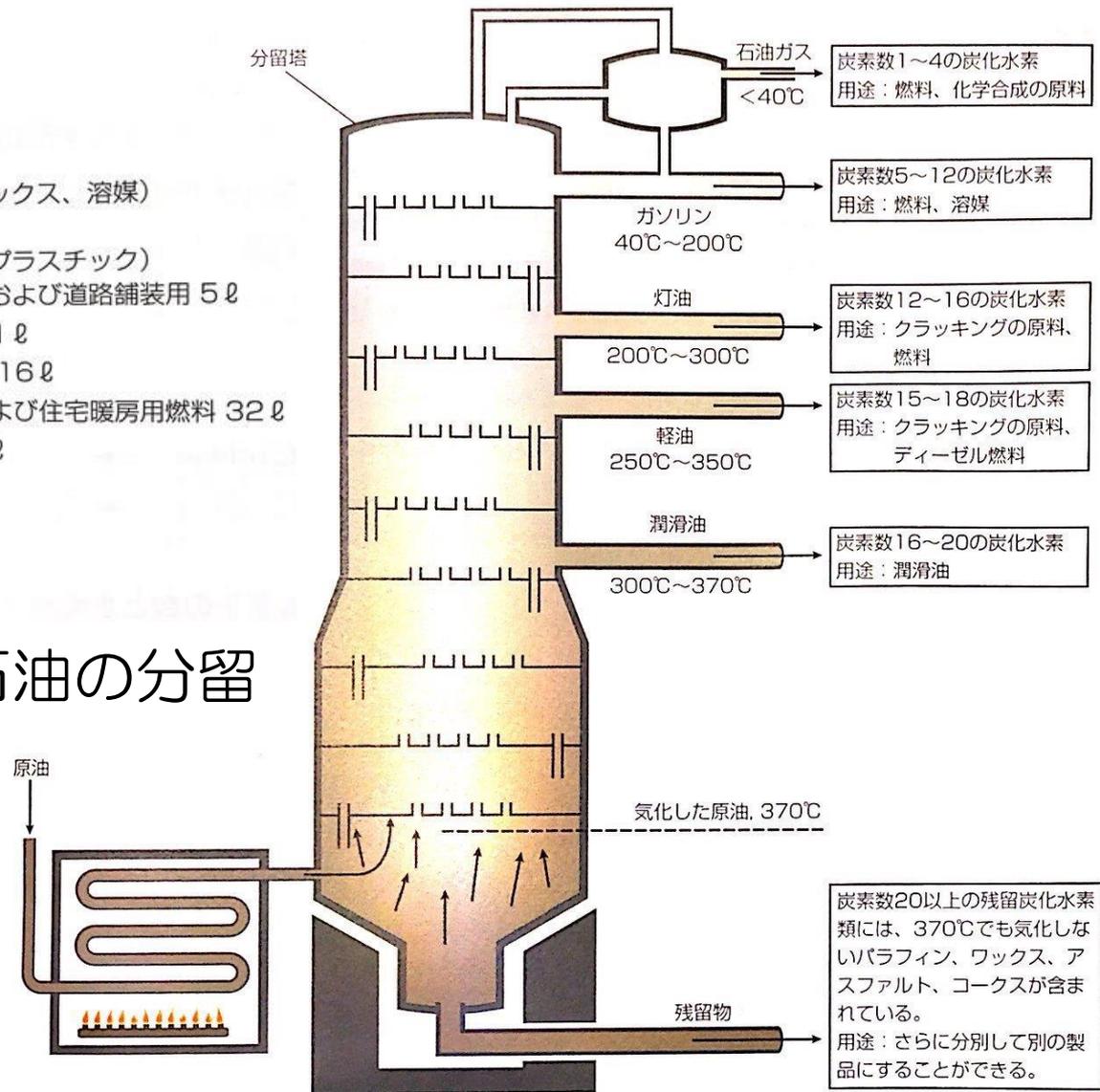
Q. 例題8.10を
解きましょう

石油の精製と製品



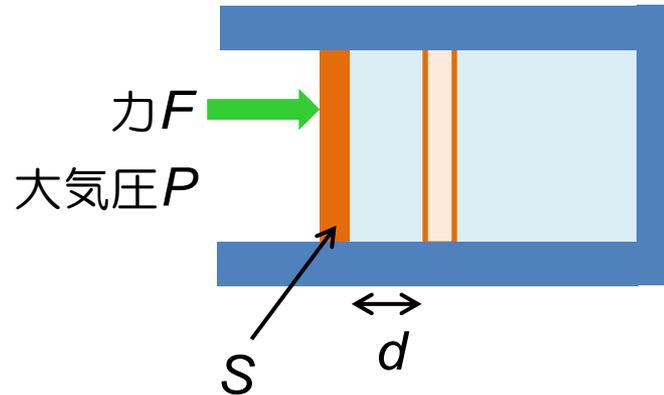
1バレルの石油
から取れる製品

石油の分留

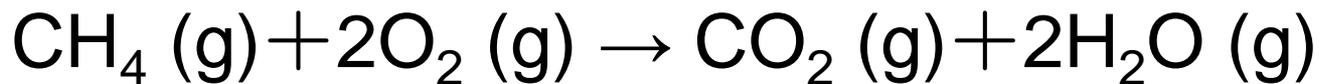
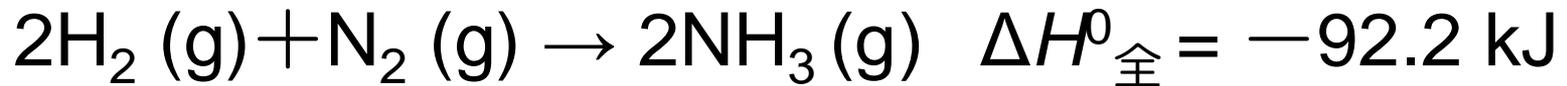


本日の最重要ポイント

■ 膨張による仕事



■ ヘスの法則と生成熱、燃焼熱の計算



$$\Delta H^0_{\text{全}} = -668 \text{ kJ/mol}$$

教科書8.12~8.13は各自読んでおくこと

第9回まとめ

今回は、熱化学について

- エネルギーとその変化
- 熱エネルギーと状態関数
- 膨張による仕事
- エネルギーとエンタルピー
- 熱量計と熱容量
- ヘスの法則と標準生成熱
- 結合エネルギーと反応熱

を学んだ

次回は「気体の性質と振る舞い」です

一般化学 第9回小テスト

- Q1. 第9回のキーワードを記しなさい
- Q2. 100 gの鉛を 10°C 上昇させるのに、98 J必要である。
鉛の比熱を求めよ
- Q3. 人が $10\text{ Gy}(=\text{J}/\text{kg})$ の放射線を浴びたとき、
どのくらいの体温上昇が起きるか (人の比熱 $4\text{ kJ}/\text{KgK}$)
- Q4. 表5.1の結合解離エネルギーを用いてプロパン、
エタノールの燃焼熱(kJ/mol)を求めよ