高校化学 L01 第 91 講 ヘスの法則

この講でできるようになること

- ヘスの法則を、反応の始めと終わりの状態に注目して説明できる。
- 反応式を逆向きにしたとき、反応エンタルピーの符号を反転できる。
- 反応式の係数を何倍かしたとき、反応エンタルピーも同じ倍率で変換できる。
- 複数の反応式を加減して目的の反応式をつくり、未知の反応エンタルピーを求められる。
- 物質の状態と反応式の物質量を確認し、異なる状態を同じものとして扱わずに計算できる。

反応の「経路」ではなく始点と終点を見る

反応エンタルピーは始めと終わりで決まる

ある物質から別の物質へ変化するとき、途中にどのような反応を経由したとしても、**同じ温度で、反応前と反応後の物質・物質量・状態が同じなら、全体のエンタルピー変化は同じ**である。

この性質を利用すると、直接測定しにくい反応の反応エンタルピーを、測定できる別の反応の組合せから求められる。これがヘスの法則である。

炭素から二酸化炭素へ変化するときには、次のような異なる経路を考えることができる。

- 炭素から直接二酸化炭素になる経路
- いったん一酸化炭素になり、その後に二酸化炭素になる経路

途中経路が異なっても、始点と終点が同じなら全体のエンタルピー変化は一致する。

ヘスの法則

ヘスの法則とは、**反応エンタルピーは反応の経路によらず、反応前後の状態だけで決まる**という法則である。

したがって、いくつかの反応式を足して目的の反応式が得られるなら、それぞれの反応エンタルピーも同じように足してよい。

ただし、反応式だけを形式的に足すのではなく、温度と各物質の状態をそろえる必要がある。

経路とエンタルピーの関係

炭素から二酸化炭素へ進む二つの経路

説明用として、同じ温度で次の反応エンタルピーが与えられているとする。C(s) は固体の炭素であり、ここでは黒鉛を表す。

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} \Delta H = -394\,\mathrm{kJ}$$

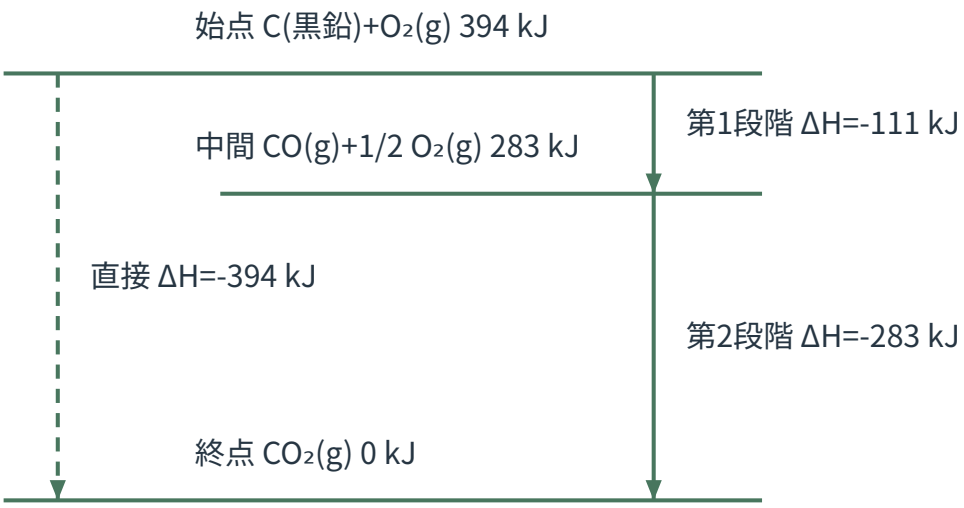
$$\mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} \Delta H = -283\,\mathrm{kJ}$$

炭素から一酸化炭素を経由して二酸化炭素へ進む場合も、始点は $\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)}$、終点は $\mathrm{CO_2(g)}$ である。

次の図では、途中状態にも反応していない酸素を含めている。そのため、始点・中間・終点のいずれも炭素原子 1 個分、酸素原子 2 個分を含み、全体の原子数が対応している。

©ミライコーチング

エンタルピーの大小を比較するため、終点の $\mathrm{CO_2(g)}$ を相対的に $0\,\mathrm{kJ}$、始点の $\mathrm{C(s)+O_2(g)}$ を $394\,\mathrm{kJ}$、中間の $\mathrm{CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)}$ を $283\,\mathrm{kJ}$ と置く。図の縦座標は $100\,\mathrm{kJ}$ につき 1 単位として、それぞれ $y=3.94$、2.83、0 に対応させている。



実線は一酸化炭素を経由する二段階の経路、破線は二酸化炭素へ直接進む経路を表す。図の横位置は二つの経路を離して読みやすくするための配置であり、反応時間を表していない。縦の高さだけがここで設定した説明用の相対エンタルピー値に比例しており、絶対エンタルピーを表すものではない。

始点から中間への変化は $283-394=-111\,\mathrm{kJ}$、中間から終点への変化は $0-283=-283\,\mathrm{kJ}$ なので、二段階の合計は $-111+(-283)=-394\,\mathrm{kJ}$ となる。これは直接進んだ場合の反応エンタルピーと一致する。

反応式を逆向きにする

逆反応では符号が反転する

反応式を逆向きにすると、エンタルピー変化も逆向きになる。次の反応を考える。

$$\mathrm{CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO_2(g)}\qquad \Delta H=-283\,\mathrm{kJ}$$

この反応を逆向きにすると、次の式が得られる。

$$\mathrm{CO_2(g)\rightarrow CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)}\qquad \Delta H=+283\,\mathrm{kJ}$$

元の反応で系のエンタルピーが $283\,\mathrm{kJ}$ 減少するなら、逆向きでは同じ状態差を反対向きに進むため、系のエンタルピーは $283\,\mathrm{kJ}$ 増加する。

反応式の向きと符号

反応式を逆転するときは、**反応式だけでなく ΔH の符号も必ず反転する。**

$\Delta H = -283\,\mathrm{kJ}$ をそのまま使って逆反応を書いてはいけない。

反応式の係数を変える

係数倍したら反応エンタルピーも同じ倍率になる

反応エンタルピーは、反応式に示された物質量の変化に対応する。次の反応式では、水 1 mol が生成する反応量に対して $\Delta H = -286\,\mathrm{kJ}$ としている。

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)} \qquad \Delta H = -286\,\mathrm{kJ}$$

反応式全体を 2 倍すると、次の式が得られる。

$$2\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow 2\mathrm{H_2O(l)} \qquad \Delta H = -572\,\mathrm{kJ}$$

反応する物質量が 2 倍になったため、反応エンタルピーも 2 倍になる。逆に反応式を $\frac{1}{2}$ 倍すれば、反応エンタルピーも $\frac{1}{2}$ 倍する。

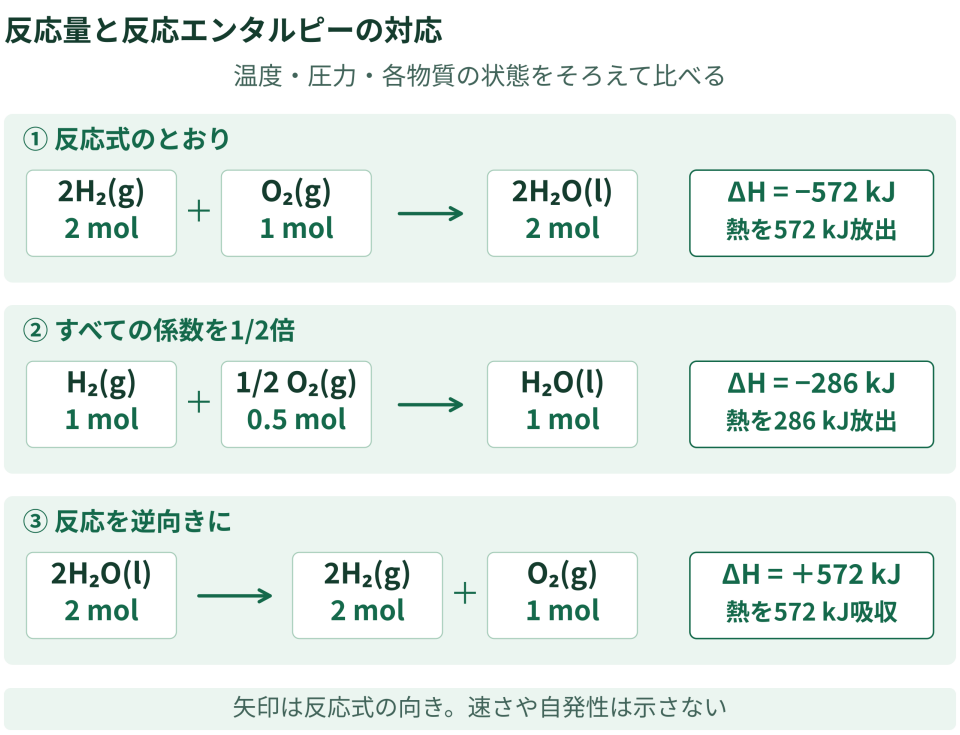


図 2　反応量と反応エンタルピーの対応。

この図の③は①の反応式を逆向きにした反応であり、①の ΔH の符号を反転した値になる。係数を 1/2 倍すると、反応量と ΔH も 1/2 倍になる。

©ミライコーチング

kJ と kJ/mol を混同しない

反応式の横に $\Delta H = -286\,\mathrm{kJ}$ と書いた場合、その値は**その反応式に書かれた係数どおりの物質量が反応したとき**のエンタルピー変化を表す。

一方、「水 1 mol の生成につき $-286\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$」のようにモル当たりの量として示す場合は意味が異なる。

ヘスの法則で反応式を係数倍するときは、与えられた値が「反応式全体に対応する kJ」なのか「1 mol 当たりの量」なのかを確認する必要がある。

反応式を加える

途中に現れる物質を消去する

ヘスの法則の計算では、与えられた反応式を目的の向きと係数へ変形した後、それらを加える。

そのとき、左辺と右辺の両方に同じ物質が同じ物質量だけ現れれば消去できる。これは数学的に式を整理しているだけではなく、途中段階で生成して次の段階で消費される物質を、全体反応から取り除いていることを意味する。

最終的に残った反応式が求めたい反応式と完全に一致していることを確認してから、対応する ΔH を加える。

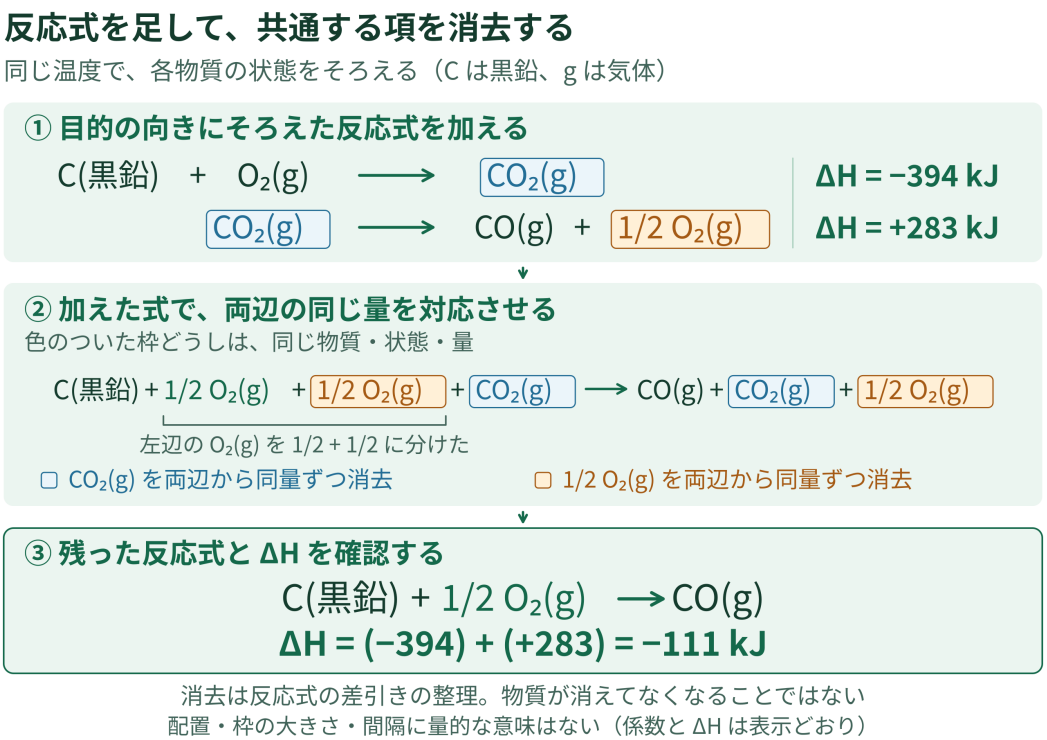


図 3　共通する物質を整理して正味の反応式を得る過程。

ヘスの法則の基本手順

ヘスの法則では、次の順序で考える。

1. 求めたい反応式の反応物と生成物を確認する。
2. 与えられた反応式の向きを必要に応じて逆転する。
3. 必要に応じて反応式全体を係数倍する。
4. 反応式を加え、両辺に共通する物質を消去する。
5. 求めたい反応式と一致したことを確認する。
6. 反応式に行った逆転・係数倍と同じ操作を ΔH に行い、最後に加える。

物質の状態まで一致していることを確認することが重要である。

物質の状態をそろえる

液体の水と水蒸気は同じ終状態ではない

同じ化学式でも状態が異なれば、エンタルピーも異なる。たとえば、次の二つの反応では生成物の状態が異なる。

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)}$$

前者の生成物は液体の水、後者の生成物は水蒸気であり、終状態が異なる。したがって、$\mathrm{H_2O(l)}$ と $\mathrm{H_2O(g)}$ を同じものとして消去してはいけない。

炭素についても、ヘスの法則で与えられた反応式に $\mathrm{C(s)}$（黒鉛）が指定されているなら、その状態を保って式を組み合わせる必要がある。同じ物質名であっても、状態が違えば別の状態として扱う。

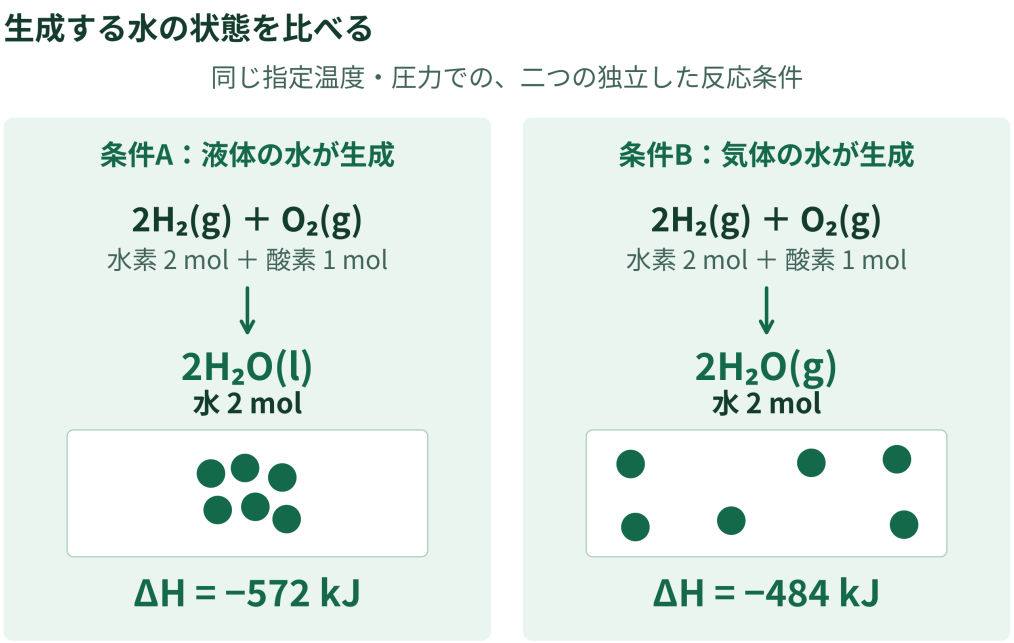


図 4　生成する水の状態を比べる。

この図は水 2 mol 生成を基準にした値であり、液体の水では−572 kJ、気体の水では−484 kJ を示している。例題 3 や演習 4 の水 1 mol 基準の値と比べる場合は、基準量を 1/2 にして対応させる。

温度と状態を勝手にそろえない

この講では、組み合わせる反応エンタルピーが同じ温度で与えられている場合を扱う。

温度の異なるデータをそのまま加えたり、$H_2O(l)$ を無断で $H_2O(g)$ に置き換えたりしてはいけない。

温度による反応エンタルピーの詳しい補正は、この講では扱わない。

©ミライコーチング

発熱反応の符号を読み違えない

系のエンタルピー変化と周囲へ出る熱

反応している物質を「系」と考える。この講では、**定圧で、かつ体積変化による仕事以外の仕事をしない場合**を扱い、この条件では系が受け取る熱 q_p とエンタルピー変化 ΔH が等しくなる。

この条件のもとで $\Delta H < 0$ なら、系のエンタルピーは減少している。反応式どおりの反応について $\Delta H = -120\,\mathrm{kJ}$ なら、系は $120\,\mathrm{kJ}$ の熱を周囲へ放出する。

このときの符号と熱の移動は次のように整理できる。

- 系のエンタルピー変化は $-120\,\mathrm{kJ}$
- 系についての熱は $q_p = -120\,\mathrm{kJ}$
- 周囲が受け取る熱量の大きさは $120\,\mathrm{kJ}$

「発熱したから ΔH は正」と考えてはいけない。ΔH は系について定義しているため、発熱反応では負になる。なお、電気的仕事など体積変化による仕事以外の仕事を伴う場合まで、無条件に $q_p = \Delta H$ と一般化してはいけない。

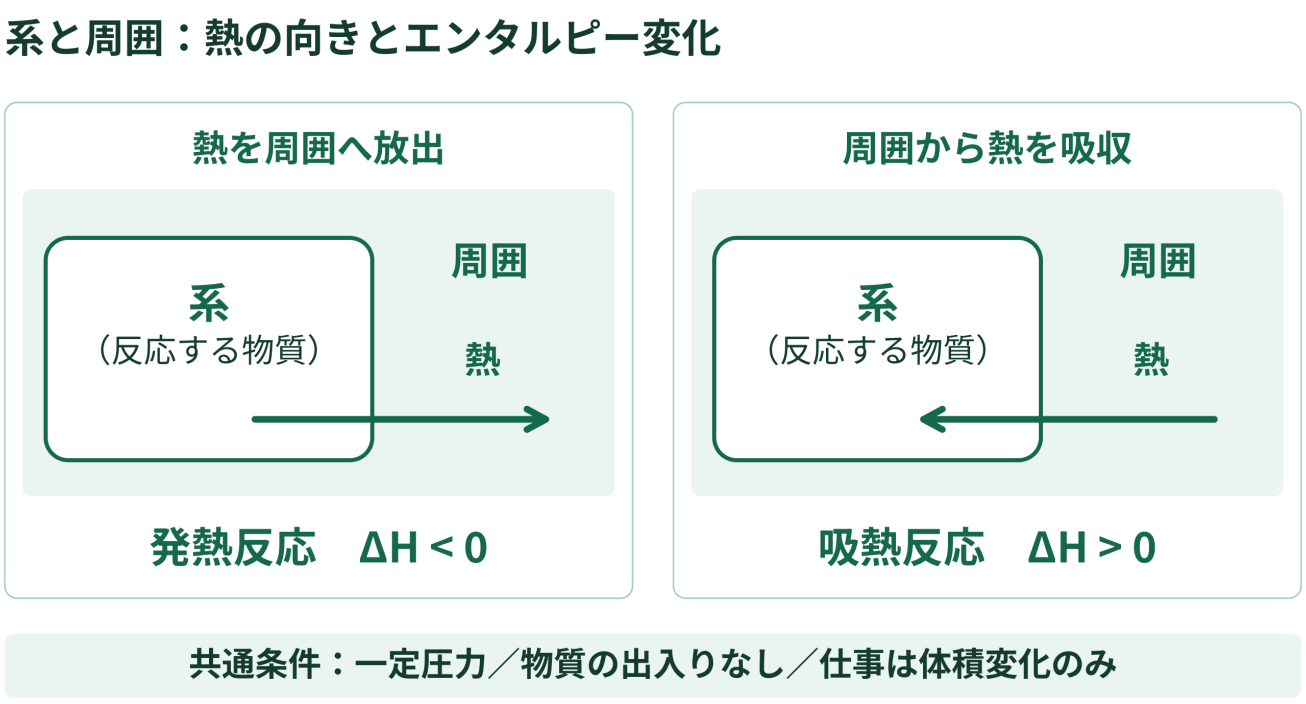


図 5　系と周囲の熱の方向とエンタルピー変化。

例題

例題 1：反応式を逆転して加える

問題

同じ温度で次の反応エンタルピーが与えられている。

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} \quad \Delta H_1 = -394\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} \quad \Delta H_2 = -283\,\mathrm{kJ}$$

C(s) は黒鉛とする。

次の反応の反応エンタルピーを求めよ。

$$\mathrm{C(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO(g)}$$

解答・解説

求めたい反応では CO(g) が生成物側にある。一方、2 本目の式では CO(g) が反応物側にあるため、2 本目を逆転すると次の式が得られる。

$$\mathrm{CO_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \qquad \Delta H = +283\,\mathrm{kJ}$$

この式を 1 本目と加える。

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)}$$

$$\mathrm{CO_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}$$

両辺の $\mathrm{CO_2(g)}$ を消去し、酸素も整理すると次の目的反応が得られる。

$$\mathrm{C(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO(g)}$$

反応エンタルピーを次のように計算する。

$$\begin{aligned} \Delta H &= -394 + 283 \\ &= -111\,\mathrm{kJ} \end{aligned}$$

したがって、求める反応エンタルピーは $\Delta H = -111\,\mathrm{kJ}$ である。2 本目を逆転したときに、ΔH の符号も反転することがポイントである。

例題 2：係数倍と反応エンタルピー

問題

同じ温度で次の反応が与えられている。

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)} \qquad \Delta H = -286\,\mathrm{kJ}$$

次の反応の反応エンタルピーを求めよ。

$$2\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow 2\mathrm{H_2O(l)}$$

解答・解説

求めたい反応式は、与えられた反応式全体を 2 倍したものである。したがって、反応エンタルピーも 2 倍し、次のように計算する。

$$\begin{aligned}\Delta H &= 2 \times (-286) \\ &= -572\,\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

したがって、求める反応エンタルピーは $\Delta H = -572\,\mathrm{kJ}$ である。

ここで $-286\,\mathrm{kJ}$ は、与えられた反応式どおりに $\mathrm{H_2O(l)}$ が 1 mol 生成する反応量に対応している。生成する水を 2 mol にしたため、エンタルピー変化も 2 倍になる。

例題 3：液体の水と水蒸気

問題

同じ温度で次の反応エンタルピーが与えられている。

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)}\ \Delta H_1 = -286\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)} \Delta H_2 = -242\,\mathrm{kJ}$$

次の変化のエンタルピー変化を求めよ。

$$\mathrm{H_2O(l)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)}$$

解答・解説

1 本目の反応式を逆転すると、次の式が得られる。

$$\mathrm{H_2O(l)} \rightarrow \mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \qquad \Delta H = +286\,\mathrm{kJ}$$

この式に 2 本目を加える。

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)} \qquad \Delta H = -242\,\mathrm{kJ}$$

途中の $\mathrm{H_2(g)}$ と $\frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}$ を消去すると、次の目的反応が得られる。

$$\mathrm{H_2O(l)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)}$$

反応エンタルピーを次のように計算する。

$$\begin{aligned}\Delta H &= +286 - 242 \\ &= +44\,\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

したがって、この変化のエンタルピー変化は $\Delta H = +44\,\mathrm{kJ}$ である。液体の水と水蒸気は状態が異なるため、それぞれのエンタルピーも異なる。この例では、液体から気体へ変化するために系のエンタルピーが増加している。

例題 4：3 本の反応式を組み合わせる

問題

同じ温度で次の反応エンタルピーが与えられている。

$$\mathrm{C(s)} + 2\mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{CH_4(g)} \quad \Delta H_1 = -75\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} \quad \Delta H_2 = -394\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)} \quad \Delta H_3 = -286\,\mathrm{kJ}$$

C(s) は黒鉛とする。

次の反応の反応エンタルピーを求めよ。

$$\mathrm{CH_4(g)} + 2\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} + 2\mathrm{H_2O(l)}$$

解答・解説

求めたい反応では $\mathrm{CH_4(g)}$ が反応物側にあるので、1 本目を逆転すると次の式が得られる。

$$\mathrm{CH_4(g)} \rightarrow \mathrm{C(s)} + 2\mathrm{H_2(g)} \qquad \Delta H = +75\,\mathrm{kJ}$$

水は 2 mol 生成するため、3 本目を 2 倍すると次の式が得られる。

$$2\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow 2\mathrm{H_2O(l)} \qquad \Delta H = -572\,\mathrm{kJ}$$

これらに 2 本目を加える。

$$\mathrm{CH_4(g)} \rightarrow \mathrm{C(s)} + 2\mathrm{H_2(g)}$$

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)}$$

$$2\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow 2\mathrm{H_2O(l)}$$

両辺に現れる $\mathrm{C(s)}$ と $2\mathrm{H_2(g)}$ を消去すると、次の目的反応が得られる。

$$\mathrm{CH_4(g)} + 2\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} + 2\mathrm{H_2O(l)}$$

反応エンタルピーを次のように計算する。

$$\begin{aligned}\Delta H &= +75 - 394 - 572 \\ &= -891\,\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

したがって、求める反応エンタルピーは $\Delta H = -891\,\mathrm{kJ}$ である。式を足した後に目的の反応式と完全に一致しているかを確認することで、逆転や係数倍の間違いを見つけやすくなる。

演習

演習 1

同じ温度で次の反応が与えられている。

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \to \mathrm{H_2O(l)} \qquad \Delta H = -286\,\mathrm{kJ}$$

1. 逆反応 $\mathrm{H_2O(l)} \to \mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}$ の反応エンタルピーを求めよ。
2. $3\mathrm{H_2(g)} + \frac{3}{2}\mathrm{O_2(g)} \to 3\mathrm{H_2O(l)}$ の反応エンタルピーを求めよ。

演習 2

同じ温度で次の反応が与えられている。

$$\mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \to \mathrm{CO_2(g)} \qquad \Delta H = -283\,\mathrm{kJ}$$

1. $2\mathrm{CO(g)} + \mathrm{O_2(g)} \to 2\mathrm{CO_2(g)}$ の反応エンタルピーを求めよ。
2. $2\mathrm{CO_2(g)} \to 2\mathrm{CO(g)} + \mathrm{O_2(g)}$ の反応エンタルピーを求めよ。

演習 3

同じ温度で次の反応エンタルピーが与えられている。

$$\mathrm{S(s)} + \mathrm{O_2(g)} \to \mathrm{SO_2(g)} \;\; \Delta H_1 = -297\,\mathrm{kJ}$$

$$2\mathrm{SO_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \to 2\mathrm{SO_3(g)} \Delta H_2 = -198\,\mathrm{kJ}$$

1. 2 本目を $\frac{1}{2}$ 倍した反応式と反応エンタルピーを示せ。
2. $\mathrm{S(s)} + \frac{3}{2}\mathrm{O_2(g)} \to \mathrm{SO_3(g)}$ の反応エンタルピーを求めよ。

演習 4

同じ温度で次の反応エンタルピーが与えられている。

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \to \mathrm{H_2O(l)}\ \Delta H_1 = -286\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \to \mathrm{H_2O(g)} \Delta H_2 = -242\,\mathrm{kJ}$$

1. $\mathrm{H_2O(l)} \to \mathrm{H_2O(g)}$ のエンタルピー変化を求めよ。
2. $\mathrm{H_2O(g)} \to \mathrm{H_2O(l)}$ のエンタルピー変化を求めよ。

©ミライコーチング

演習 5

同じ温度で次の反応エンタルピーが与えられている。

$$\mathrm{C(s)} + 2\mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{CH_4(g)}\ \Delta H_1 = -75\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)}\ \Delta H_2 = -394\,\mathrm{kJ}$$

$$2\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow 2\mathrm{H_2O(l)} \Delta H_3 = -572\,\mathrm{kJ}$$

C(s) は黒鉛とする。

1. 1 本目を逆転した反応式と反応エンタルピーを示せ。
2. $\mathrm{CH_4(g)} + 2\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} + 2\mathrm{H_2O(l)}$ の反応エンタルピーを求めよ。

演習 6

次の問いに答えよ。

1. ヘスの法則で $\mathrm{H_2O(l)}$ と $\mathrm{H_2O(g)}$ を同じ物質としてそのまま消去してはいけない理由を説明せよ。
2. 同じ温度・同じ始状態・同じ終状態について、ある経路では反応エンタルピーの合計が $-120\,\mathrm{kJ}$、別の経路では $-115\,\mathrm{kJ}$ になった。両方が正しいと考えてよいか。理由を説明せよ。
3. 定圧で、体積変化による仕事以外の仕事をしない条件において、反応式どおりの反応について $\Delta H = -120\,\mathrm{kJ}$ であった。系が放出または吸収する熱と、周囲が受け取るまたは失う熱をそれぞれ答えよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

反応式を逆転すると ΔH の符号も反転する。したがって、反応エンタルピーは $\Delta H = +286\,\mathrm{kJ}$ である。

2.

反応式全体を 3 倍しているので、反応エンタルピーも 3 倍する。計算は次の通りである。

$$\Delta H = 3 \times (-286)$$

$$= -858\,\mathrm{kJ}$$

したがって、反応エンタルピーは $\Delta H = -858\,\mathrm{kJ}$ である。

解答 2

1.

与えられた反応式を 2 倍しているので、反応エンタルピーも 2 倍する。計算は次の通りである。

$$\begin{aligned}\Delta H &= 2 \times (-283) \\ &= -566\,\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

したがって、反応エンタルピーは $\Delta H = -566\,\mathrm{kJ}$ である。

2.

1.で得た反応を逆向きにしたものなので、符号を反転する。したがって、反応エンタルピーは $\Delta H = +566\,\mathrm{kJ}$ である。

解答 3

1.

反応式全体を $\frac{1}{2}$ 倍すると、次の式が得られる。

$$\mathrm{SO_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{SO_3(g)} \qquad \Delta H = -99\,\mathrm{kJ}$$

反応エンタルピーも $\frac{1}{2}$ 倍するため、$\Delta H = -99\,\mathrm{kJ}$ である。

2.

1 本目と、1.で得た式を加える。

$$\mathrm{S(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{SO_2(g)}$$

$$\mathrm{SO_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{SO_3(g)}$$

両辺の $\mathrm{SO_2(g)}$ を消去すると、次の目的反応が得られる。

$$\mathrm{S(s)} + \frac{3}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{SO_3(g)}$$

反応エンタルピーを次のように計算する。

$$\begin{aligned}\Delta H &= -297 + (-99) \\ &= -396\,\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

したがって、反応エンタルピーは $\Delta H = -396\,\mathrm{kJ}$ である。

©ミライコーチング

解答 4

1.

1 本目を逆転して 2 本目と加える。

$$\mathrm{H_2O(l)} \rightarrow \mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \Delta H = +286\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)} \qquad \Delta H = -242\,\mathrm{kJ}$$

反応エンタルピーを次のように計算する。

$$\begin{aligned}\Delta H &= +286 - 242 \\ &= +44\,\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

したがって、エンタルピー変化は $\Delta H = +44\,\mathrm{kJ}$ である。

2.

1.の逆向きの変化なので符号を反転する。したがって、エンタルピー変化は $\Delta H = -44\,\mathrm{kJ}$ である。

液体と気体は状態が異なるため、それぞれを区別して式を扱う必要がある。

解答 5

1.

1 本目を逆転すると、次の式が得られる。

$$\mathrm{CH_4(g)} \rightarrow \mathrm{C(s)} + 2\mathrm{H_2(g)} \qquad \Delta H = +75\,\mathrm{kJ}$$

したがって、逆転後の反応エンタルピーは $\Delta H = +75\,\mathrm{kJ}$ である。

2.

1.の反応式に、2 本目と 3 本目を加える。

$$\mathrm{CH_4(g)} \rightarrow \mathrm{C(s)} + 2\mathrm{H_2(g)}$$

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)}$$

$$2\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow 2\mathrm{H_2O(l)}$$

$\mathrm{C(s)}$ と $2\mathrm{H_2(g)}$ を消去すると、次の目的反応が得られる。

$$\mathrm{CH_4(g)} + 2\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2(g)} + 2\mathrm{H_2O(l)}$$

反応エンタルピーを次のように計算する。

$$\begin{aligned}\Delta H &= +75 - 394 - 572 \\ &= -891\,\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

したがって、求める反応エンタルピーは $\Delta H = -891\,\mathrm{kJ}$ である。

©ミライコーチング

解答 6

1.

$H_2O(l)$ と $H_2O(g)$ は化学式は同じでも状態が異なり、エンタルピーも異なるため、そのまま同じ項として消去してはいけない。

ヘスの法則で反応式を加減するときは、物質名だけでなく状態まで一致している必要がある。

2.

両方が正しいとは考えられない。

ヘスの法則によれば、同じ温度で始状態と終状態が同じなら、経路が異なっても全体の反応エンタルピーは同じになる。

したがって、$-120\,\mathrm{kJ}$ と $-115\,\mathrm{kJ}$ のように異なる値が得られた場合、与えられたデータ、状態の扱い、反応式の変形、または計算のどこかを確認する必要がある。

3.

この設問では、定圧で、かつ体積変化による仕事以外の仕事をしない条件なので、系が受け取る熱は $q_p = \Delta H$ として扱える。したがって、$\Delta H = -120\,\mathrm{kJ}$ は、系が $120\,\mathrm{kJ}$ の熱を周囲へ放出することを表す。

系についての熱は $q_p = -120\,\mathrm{kJ}$ であり、周囲は $120\,\mathrm{kJ}$ の熱を受け取る。電気的仕事など体積変化による仕事以外の仕事を伴う場合まで、無条件に $q_p = \Delta H$ としてよいわけではない。