高校化学 L01 第 88 講 発熱反応・吸熱反応と反応の進みやすさ

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- エンタルピー変化の符号から発熱反応・吸熱反応を判断できる。
- 熱の移動方向と系のエンタルピー変化の関係を説明できる。
- 吸熱過程でも条件によって進む場合があることを説明できる。
- 反応の進む方向と反応速度を区別できる。

1. 発熱反応と吸熱反応

エンタルピー変化から熱の出入りを見る

前講では、系と周囲の間の熱移動を考えた。一定圧力で、系への物質の出入りがなく、体積変化以外の仕事を考えない条件では、系が受け取る熱とエンタルピー変化 ΔH が対応する。

系から周囲へ熱が移動する場合は、系が熱を放出しているため $\Delta H < 0$ となる。反対に、周囲から系へ熱が移動する場合は、系が熱を吸収しているため $\Delta H > 0$ となる。

発熱反応と吸熱反応

発熱反応では、反応後の系のエンタルピーは反応前より低くなる。

$$\Delta H = H_{後} - H_{前} < 0$$

吸熱反応では、反応後の系のエンタルピーは反応前より高くなる。

$$\Delta H = H_{後} - H_{前} > 0$$

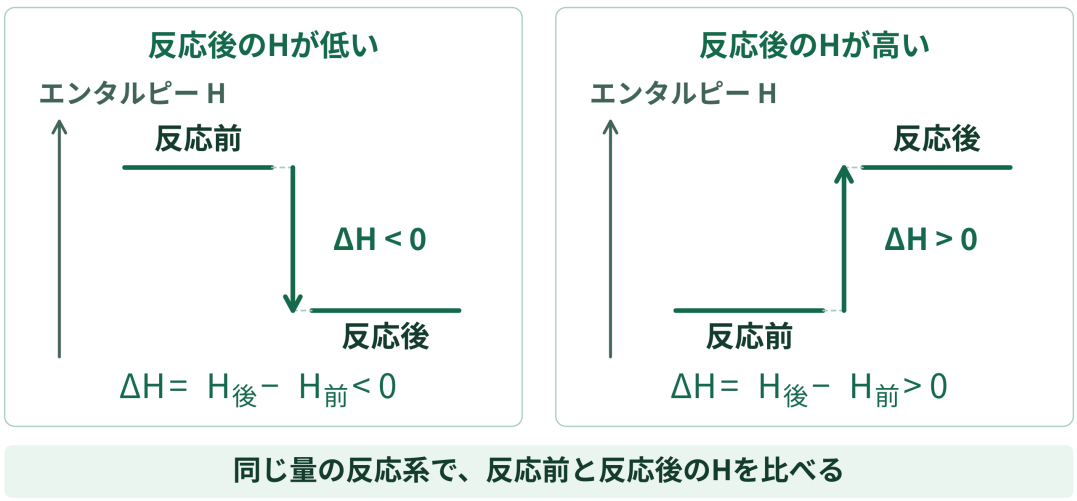

図 1　発熱と吸熱を反応前後のエンタルピーで比べる。

ΔH だけで反応の進みやすさは決まらない

発熱反応だから必ず進む、吸熱反応だから起こらない、という判断はできない。

反応がどちら向きに進みやすいかを考えるには、エンタルピー変化だけでなく、粒子の配置やエネルギーの広がり、温度なども関係する。本講ではその入口を定性的に扱う。

2. 反応の進みやすさと反応速度

進む方向と速さは別の考え方

「反応が進みやすい」とは、ここでは与えられた条件で外部から仕事などを加え続けなくても進む方向を指す。

一方、反応速度はどの程度の速さで変化が進むかを表す。同じように進む反応でも、速く進む場合とゆっくり進む場合がある。

粒子とエネルギーの広がりを見る

物質が変化するとき、粒子の配置やエネルギーの分布が変化する。粒子が広がることやエネルギーが分散することは、反応の進みやすさを考える一つの視点になる。

ただし、一つの粒子モデルだけから、すべての反応の進む方向を決められるわけではない。

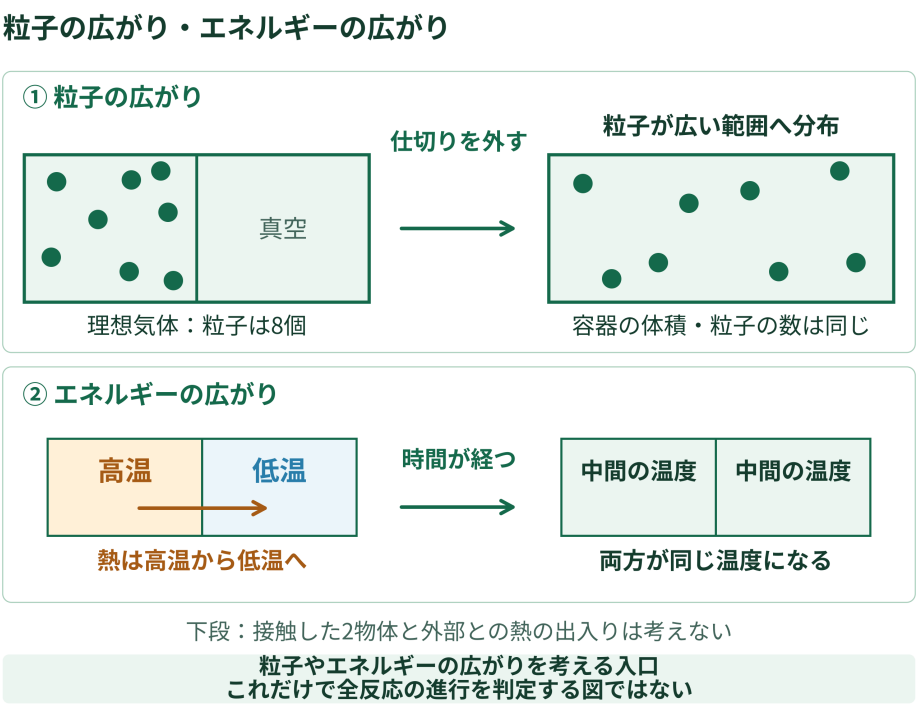

図 2　粒子の分布とエネルギーの広がりを考える二つの例。

3. 吸熱でも進む過程

吸熱過程の例

吸熱とは、系が周囲から熱を受け取ることである。したがって、吸熱過程でも条件によって進む場合がある。

例えば、塩化アンモニウムを十分な水へ溶かす過程では、系が熱を吸収するため吸熱過程として扱う。この過程では継続的な外部加熱を行わなくても溶解が進む。

温度低下と ΔH を単純に同じにしない

吸熱によって溶液や周囲の温度が低下することはあるが、それだけから「系のエンタルピーが下がった」と判断してはいけない。定圧など本講で扱う条件では、反応前後を同じ温度・条件で比較したエンタルピー変化 ΔH と、系が受け取る熱の関係を考える。

短時間の溶液温度低下は、溶解に必要なエネルギーが周囲や系の熱運動などから移った結果として観察される現象であり、その温度低下だけを溶解エンタルピーの符号と直接結び付けない。

例題

例題 1

一定圧力の条件で、二つの仮想反応を考える。

- 反応 A：$\Delta H = -40\,\mathrm{kJ}$
- 反応 B：$\Delta H = +25\,\mathrm{kJ}$

1. 反応 A、反応 B を発熱反応または吸熱反応に分類し、それぞれの熱移動方向を説明せよ。
2. この情報だけから、反応 A は必ず進み、反応 B は起こらないと判断できるか説明せよ。

解答・解説

1.
反応 A は $\Delta H < 0$ なので発熱反応である。系から周囲へ 40 kJ の熱が移動する。

反応 B は $\Delta H > 0$ なので吸熱反応である。周囲から系へ 25 kJ の熱が移動する。

2.
判断できない。ΔH は熱の出入りを表す量であり、反応が進む方向をこれだけで決めることはできない。吸熱反応でも条件によって進む場合がある。

例題 2

室温で十分な水へ塩化アンモニウムを加えたところ、継続的な外部加熱をしていない状態で溶解が進み、短時間で温度低下が観察された。

この溶解過程は、塩化アンモニウムと十分な水全体を系として考え、一定圧力、物質の出入りなし、体積変化以外の仕事なしの条件で扱う。溶解前と溶解後を同じ室温の状態で比較すると、この溶解過程は吸熱過程である。

1. この溶解過程の ΔH の符号と、溶解前後を同じ室温で比較したときの熱の移動方向を説明せよ。
2.「吸熱過程は自発的に進まない」という説明が誤りである理由を述べよ。

解答・解説

1.

溶解過程は吸熱過程なので $\Delta H > 0$ である。 溶解前後を同じ室温の状態で比較すると、系は周囲から熱を受け取る。短時間の温度低下は、溶解に必要なエネルギーが系の熱運動などから供給され得るために観察される現象であり、その途中の温度低下だけを熱移動の最終的な向きと判断しない。

同じ室温へ戻るまでを含めて考えると、溶解過程全体では周囲から系へ正味の熱移動がある。

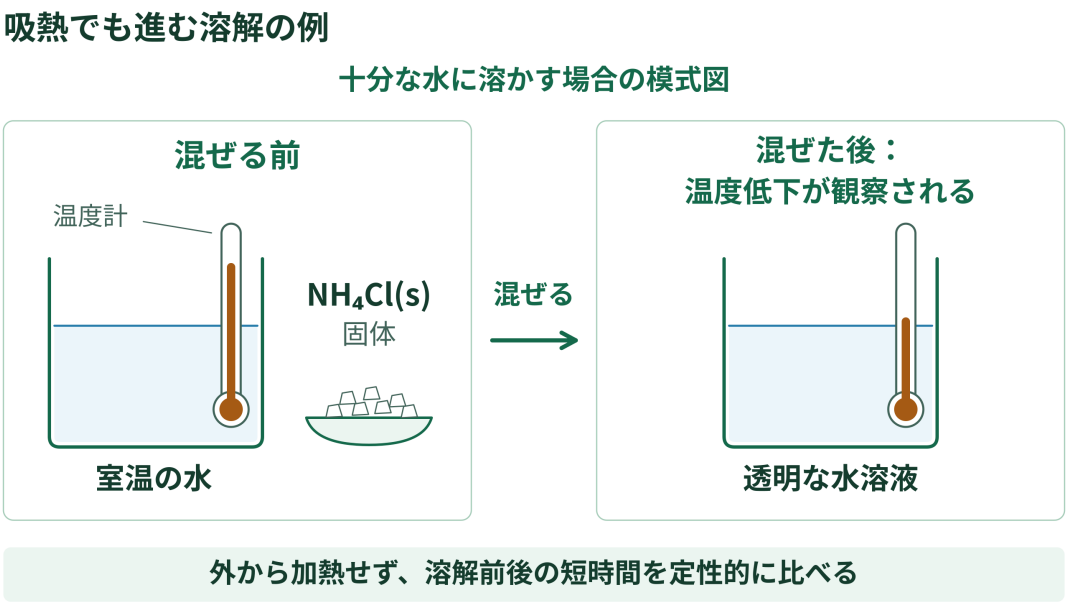

図 3　塩化アンモニウムが十分な水へ溶ける吸熱過程の模式図。

2.

誤りである。 吸熱とは系が熱を受け取ることを意味し、反応や変化が進まないことを意味しない。塩化アンモニウムの溶解のように、継続的な外部仕事や加熱がなくても進む吸熱過程が存在する。

例題 3

同じ初期状態の氷と水が 1 atm の条件で存在している。次の二つの条件で観察する。

- 条件 A：周囲の温度が−10 ℃
- 条件 B：周囲の温度が 20 ℃

周囲温度は系自身の温度とは区別し、十分時間が経つまで熱移動が起こるものとする。

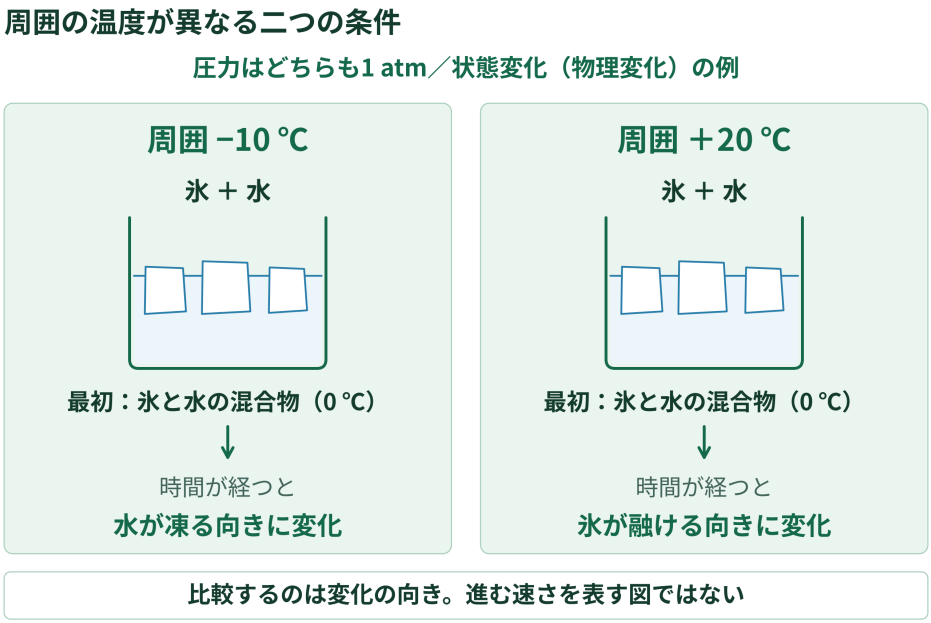

図 4　同じ初期状態の氷と水を、温度の異なる周囲に置いた条件。

1. 条件 A、条件 B で起こる状態変化の熱の出入りと ΔH の符号を説明せよ。
2. 同じ物質でも条件によって変化の方向が変わることから、反応や変化の進みやすさを考えるとき何が重要か説明せよ。

解答・解説

1.

条件 A では水が凍る凝固が起こる。系から周囲へ熱が放出されるため、$\Delta H < 0$ である。

条件 B では氷が融解する。系が周囲から熱を受け取るため、$\Delta H > 0$ である。

2.

変化の方向は、ΔH の符号だけでなく、温度などの条件にも関係する。

同じ物質でも、周囲との熱のやり取りや条件が変われば進む方向は変化するため、エンタルピーだけで判断してはいけない。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

一定圧力で仮想反応 X、Y を考える。

- X：$\Delta H = -18\,\mathrm{kJ}$
- Y：$\Delta H = +12\,\mathrm{kJ}$

1. X、Y を発熱反応または吸熱反応に分類し、熱移動方向を説明せよ。
2. X は発熱、Y は吸熱であることだけから、それぞれの反応の進みやすさを決められるか説明せよ。

演習 2

ある吸熱の溶解過程が、与えられた温度と十分な溶媒量の条件で、継続的な外部仕事なしに進んだ。

1. 系は熱を吸収したか放出したか答えよ。
2.「起こる過程だから $\Delta H < 0$ である」という説明の誤りを述べよ。

演習 3

次の二つの説明について考える。

1.「自発的に進む反応は必ず短時間で終わる」という説明の誤りを述べよ。
2.「進行が遅い反応は自発的ではない」という説明の誤りを述べよ。

演習 4

粒子やエネルギーの広がりを表すモデルについて考える。

1.「粒子が広がる図だけを見れば、あらゆる反応の方向が確定する」という説明を訂正し、系と周囲、熱出入り、温度条件について説明せよ。

演習 5

例題 3 の条件を参考に考える。

1.「融解は吸熱だから、周囲が 20 ℃でも氷は自発的に融けない」という説明の誤りを、温度条件と観察結果に基づいて説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

X は $\Delta H < 0$ なので発熱反応であり、系から周囲へ熱が移動する。

Y は $\Delta H > 0$ なので吸熱反応であり、周囲から系へ熱が移動する。

2.

決められない。 ΔH は熱の出入りを示す量であり、反応がどちら向きに進むかは温度や粒子の状態など他の条件も関係する。

解答 2

1.

吸熱過程なので、系は**周囲から熱を吸収した**。

したがって、熱は周囲から系へ移動する。

2.

誤りである。 吸熱とは $\Delta H > 0$ を意味するが、進む方向を直接表すものではない。条件によっては外部から継続的な仕事を加えなくても吸熱過程が進む場合がある。

解答 3

1.

誤りである。 自発的に進むかどうかは進む方向の問題であり、反応が速く終わるかどうかとは別である。進みやすい反応でもゆっくり進む場合がある。

2.

誤りである。 反応速度が遅いことは、その反応が進まないことを意味しない。進む方向と速度は別に考える必要がある。

解答 4

1.

誤りである。 粒子の広がりやエネルギーの分布は反応を考える一つの視点になるが、それだけで全ての反応方向を決定することはできない。

系と周囲の熱移動、温度などの条件も合わせて考える必要がある。

©ミライコーチング

解答 5

1.

誤りである。 1 atm、周囲が 20 ℃、氷の融点が 0 ℃という条件では、氷は周囲から熱を受け取るため融解が進む場合がある。

したがって、「融解は吸熱だから起こらない」とは判断できず、融解の方向はエンタルピーの符号だけでなく、周囲との温度条件や熱移動を考える必要がある。