

反応エンタルピー

中央大学工学部応用化学科
分光化学システム研究室

実験の目的

- ◆ 中和反応の熱量測定を通して、反応エンタルピーの測定原理を理解する。
- ◆ 溶解エンタルピーを理解する。

◆ 熱量測定

化学反応・変化における系内外の熱の出入りを測定すること。

定容条件下における熱の出入りは、系の内部エネルギー変化に等しく、

$$Q = \Delta U \quad (1)$$

定圧条件下における熱の出入りは、系のエンタルピー変化に等しい。ただし、液体や固体では(1)と(2)はほぼ等しい。

$$Q = \Delta H \quad (2)$$

一般的な実験は定圧条件下で行われるため、熱量測定から、エンタルピー変化が求められる。

$\Delta H < 0$: 発熱反応

$\Delta H > 0$: 吸熱反応 である。

理論

◆ 標準エンタルピー (ΔH°)

標準状態(一定温度、1barで存在する純物質)にある物質で表したエンタルピー変化のこと。

◆ 標準反応エンタルピー (ΔH_r°)、標準生成エンタルピー (ΔH_f°)

標準反応エンタルピーの定義は

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{product}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{reactant}} \nu H_m^\circ \quad (3)$$

ν : 反応式係数、 H_m° : モルあたり標準エンタルピー

と表され、 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応では、以下となる。

$$\Delta H_r^\circ = (H_m^\circ(\text{CO}_2) + 2H_m^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (H_m^\circ(\text{CH}_4) + 2H_m^\circ(\text{O}_2))$$

しかし、実際には、絶対値としての H_m° は求まることはなく、基準物質(エンタルピー0と定めた物質)から物質を構成した際のエンタルピーである、標準生成エンタルピー ΔH_f° を用いて計算する。

理論

- ◆ 標準反応エンタルピー (ΔH_r°)、標準生成エンタルピー (ΔH_f°)
その場合、反応エンタルピーは以下のようなになる。

$$\Delta H_r^\circ = (\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)) - (\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}))$$

ΔH_f° は、チャートよりデータが求められる。

- ◆ 熱量の測定法

断熱性の容器の中で化学反応した場合、発生した熱量 ΔH は媒体 (例えば液体) の温度増加を引き起こす。その温度変化を測定すれば、下記の式から ΔH を求めることができる。

$$\Delta H = mC_p\Delta T \quad (4)$$

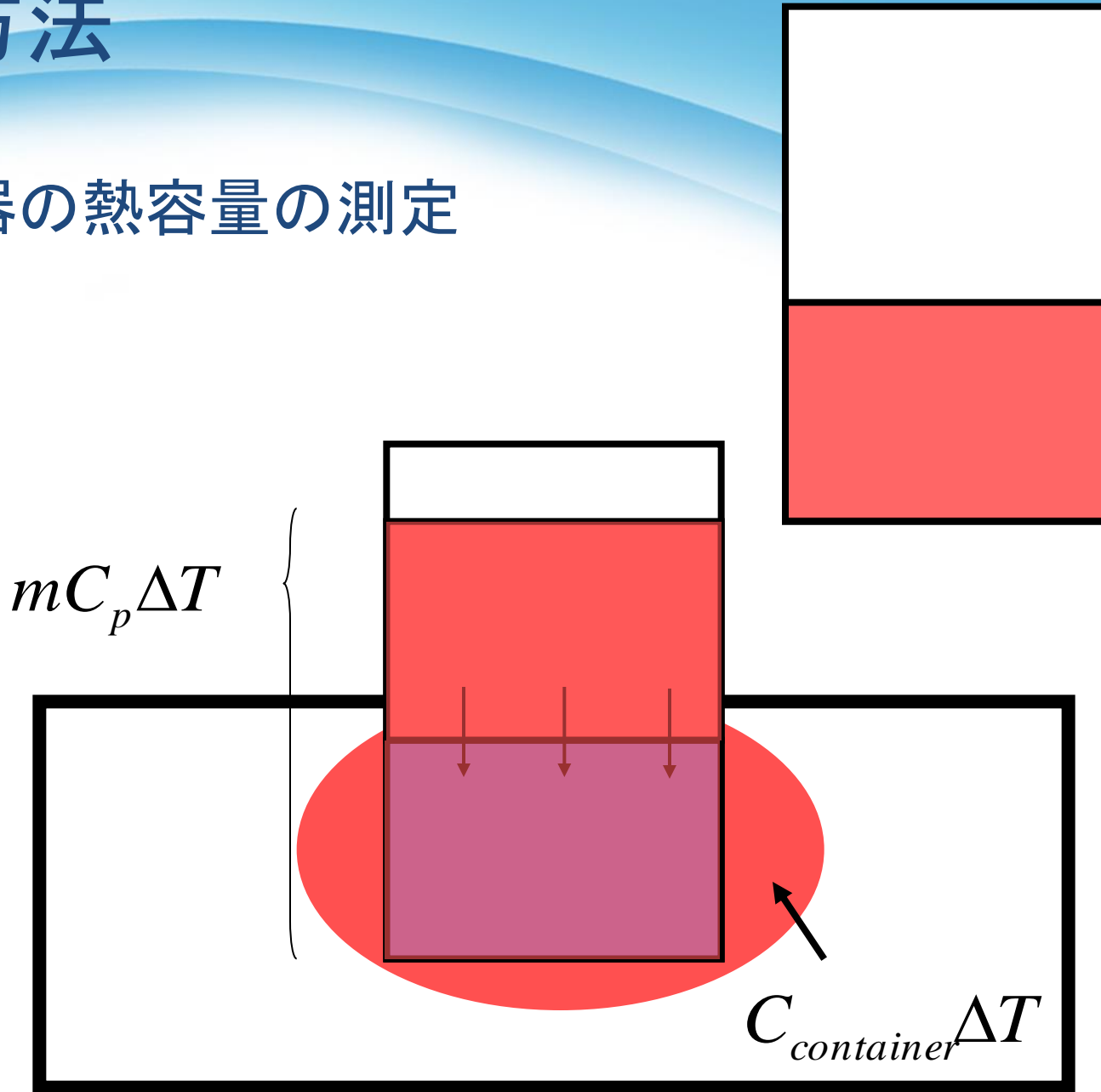
m : 溶液量(g), C_p : 溶液の熱容量(J/g K), ΔT : 温度変化
水の場合は、 $C_p=4.184$ (J/g K)である。

通常、容器が完全に断熱ではないので、容器の温度変化に要する熱量が必要なため、以下のようになり、容器の熱容量が必要である。

$$-\Delta H = mC_p\Delta T + C_{\text{container}}\Delta T \quad (5)$$

実験方法

◆ 容器の熱容量の測定



実験方法

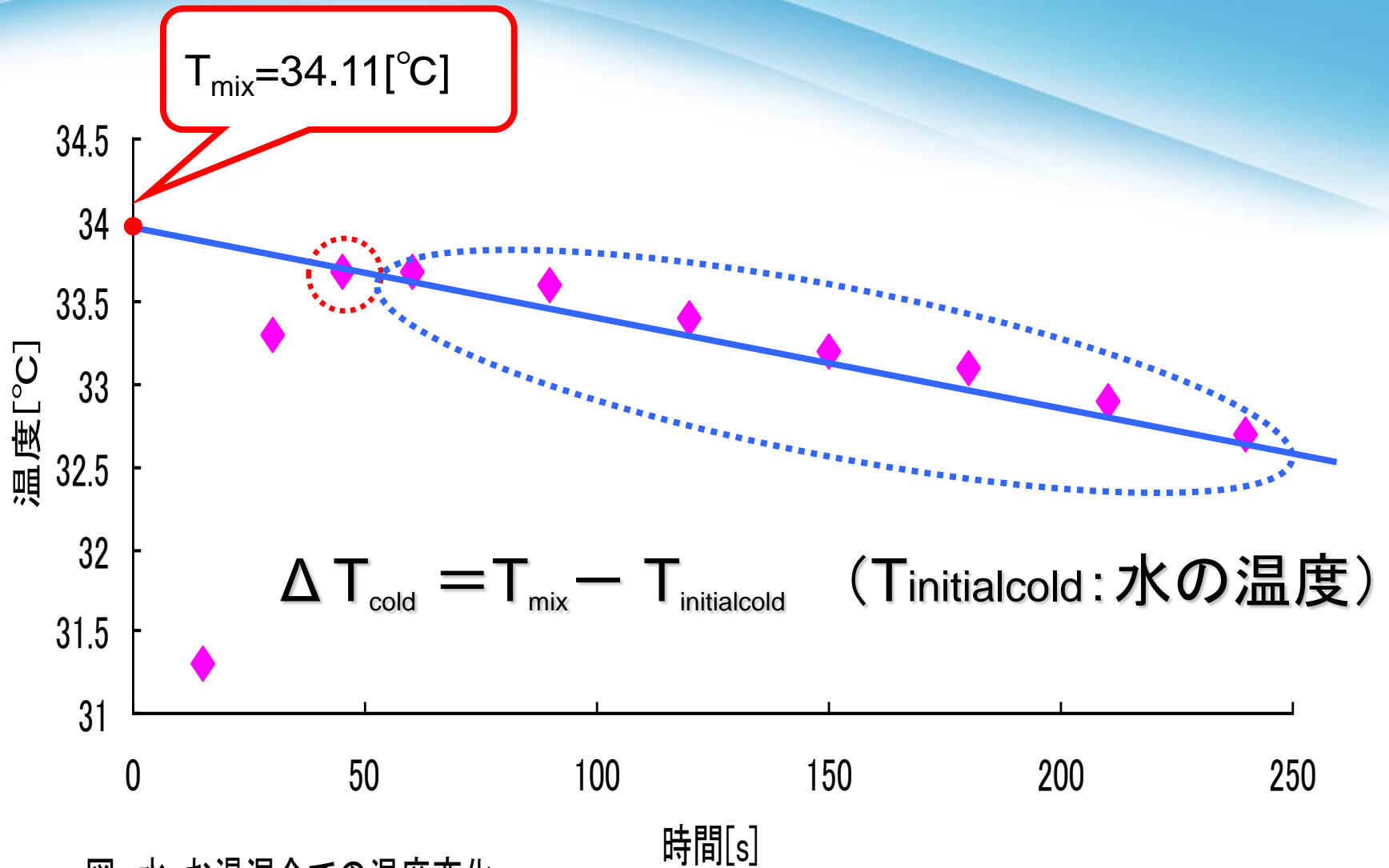
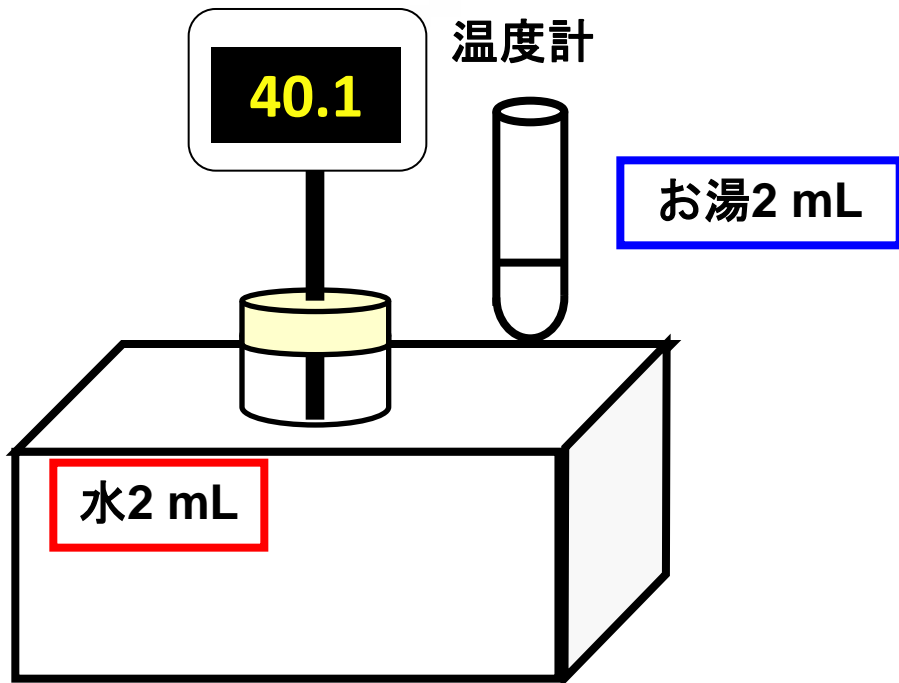


図 水-お湯混合での温度変化

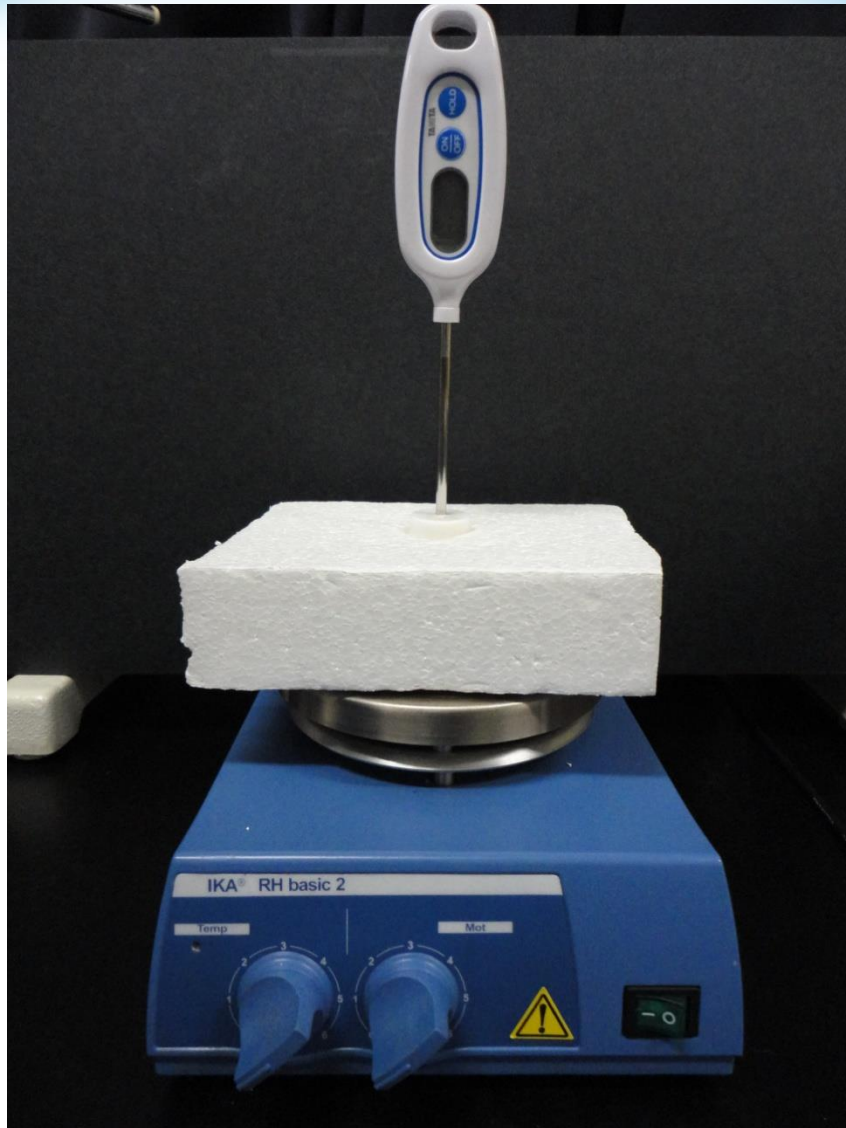
実験方法



あらかじめ、容器の比熱 $C_{\text{container}}$ を求める。左のような断熱性容器内で、水とお湯を混合させて、温度の変化を測定する。

計算により容器の比熱がわかったら、酸に塩基を加えたときの温度変化、アルカリ金属塩に水を加えたときの温度変化を求める。

実験装置



← 温度計

← 断熱性容器

← スターラー

実験手順

◆ 容器の比熱 $C_{\text{container}}$ を求める

1. 室温の水の入ったビーカーに温度計をさし、しばらく置いて安定したら温度を記録し、反応容器(小瓶)に2.0mL入れる。
2. 45-50°Cの水の入ったビーカーに温度計をさし、しばらく置いて安定したら温度を記録する。
3. 断熱容器内に反応容器を挿入し、5mLマイクロピペットを用いて湯を素早く注ぎ温度計つきのふたをする。(密閉の必要はないが軽くしめるとよい)
4. 湯を加えた時間を0秒とし、30秒ごとに5分間温度を記録する。
5. 記録が終わったら中身を捨て、室温の水を入れた小瓶を断熱容器内に挿入して容器内を室温に戻す。

実験手順

◆ HClとNaOHの中和熱を求める

1. 1.0MのHCl aqの温度を記録し、5mLマイクロピペットを用いて2.0mL反応容器(小瓶)に入れて断熱容器内に挿入する。
2. 1.0MのNaOH aq 2.0mLを5mLマイクロピペットを用いて加え、すばやく温度計つきのふたをする。
3. 混合した瞬間を0秒として、15秒ごとに温度を記録し、3分間以上記録する。測定終了後には、室温の水を入れた小瓶を断熱容器内に挿入して断熱容器内を十分室温に戻す。

実験手順

◆ アルカリ金属塩の溶解熱を求める

1. ヨウ化カリウムKIを1g量りとり、断熱容器内の試験管のふちや側面につかないように注意して入れる。
2. 純水の入ったビーカーに温度計を入れてしばらく置き、安定したら温度を記録する。
3. 5mLマイクロピペットを用いて試験管にビーカーの純水を4mL加え、加えた瞬間を0秒として、15秒ごとに1分間温度を記録し、その後30秒ごとに5分間温度を記録する。
4. 塩化カリウムKCl,ヨウ化ナトリウムNaI,塩化ナトリウムNaClについても同様に実験する。

計算手順

◆ 容器の比熱 $C_{\text{container}}$ を求める

$$\Delta T_{\text{cold}} = T_{\text{mix}} - T_{\text{initialcold}}$$

$$\Delta T_{\text{hot}} = T_{\text{mix}} - T_{\text{initialhot}}$$

($T_{\text{initialcold}}$: 最初の水の温度)

($T_{\text{initialhot}}$: 最初のお湯の温度)

お湯から奪われる熱量

水が得る熱量

容器が得る熱量

$$\Delta H_{\text{hot water}} = m_{\text{hot water}} C_{\text{water}} \Delta T_{\text{hot}}$$

$$\Delta H_{\text{coldwater}} = m_{\text{coldwater}} C_{\text{water}} \Delta T_{\text{cold}}$$

$$\Delta H_{\text{Container}} = C_{\text{Container}} \Delta T_{\text{cold}}$$

エネルギー保存の法則より

$$\Delta H_{\text{hot water}} = \Delta H_{\text{coldwater}} + \Delta H_{\text{Container}}$$

$$C_{\text{Container}} = - \frac{m_{\text{coldwater}} C_{\text{water}} \Delta T_{\text{cold}} + m_{\text{hotwater}} C_{\text{water}} \Delta T_{\text{hot}}}{\Delta T_{\text{cold}}} [J / K]$$

計算手順

◆ 反応エンタルピーを求める

$$-\Delta H = m C_{\text{solvent}} \Delta T + C_{\text{container}} \Delta T \quad [\text{J}]$$

$$\left(\begin{array}{l} m : \text{反応物の溶媒量} [\text{g}] \\ \Delta T : \Delta T_{\text{mix}} [\text{K}] \end{array} \right)$$

よって、モル反応エンタルピー(中和や溶解) ΔH° は

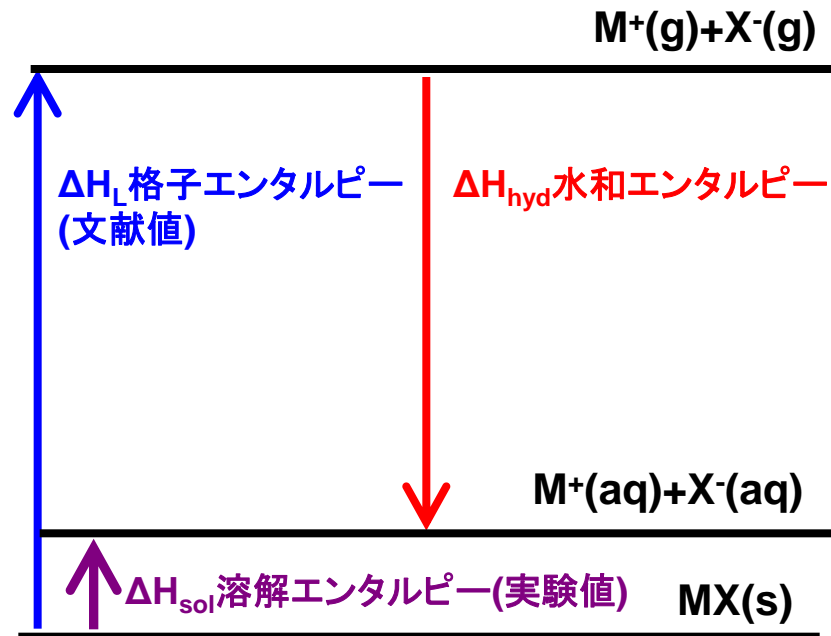
$$\Delta H^\circ = \Delta H / \text{moles} \quad [\text{Jmol}^{-1}]$$

$$(\text{moles} : \text{反応物のモル数} [\text{mol}])$$

ボルンハーバーサイクル

溶解、水和、格子エンタルピーの関係

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_L + \Delta H_{hyd}$$



	KI	KCl	NaI	NaCl
格子エンタルピー [kJ/mol]	649	717	705	787