

# 「反応熱」から「反応エンタルピー」へ

## ～エンタルピー表記への移行によって高校化学の何がかわるのか～

豊田東高等学校教諭 伊賀順子

### 1. はじめに

高校化学において「生成熱」や「燃焼熱」とよばれていた反応熱が、「生成エンタルピー」や「燃焼エンタルピー」などへと表記が変更されることとなった。この目的は、2つあり、1つめは大学の物理化学の熱力学では、通常「熱」ではなく「エンタルピー」という語句が用いられるため、高校化学から大学の物理化学への移行をスムーズにすることである。2つめは欧米の高校の表記に合わせることのようなのである。高校の教員にとって気になるのは、それに伴い授業内容、ひいては大学入試の問題にどのような変化や影響があるかということではないだろうか。そこで今回、エンタルピー表記への移行により生じる授業内容の変化と、それに伴う大学入試で予想される変化について述べたい。

### 2. 授業内容の変化について

以下の3点があげられる。

- I. 「生成熱」「燃焼熱」「融解熱」などの名称が「生成エンタルピー」「燃焼エンタルピー」「融解エンタルピー」などに変更される。名称の詳細は3.で、エンタルピーの定義については8.で述べる。
- II. これまで等号(=)と熱量  $Q$  kJ を用いて表していた式が、 $\rightarrow$  で表された反応式の後ろに熱量を  $\Delta H = -394$  kJ のように添えた式に変わる。それに伴い「熱化学方程式」という用語だけでなく「エンタルピー変化を付した反応式」などのような用語も用いられるようになる。また、このとき熱量  $Q$  と  $\Delta H$  の符号は逆になる。熱化学方程式の例は4.で、符号が逆になる理由については5.で述べる。
- III. エンタルピー  $H$  の導入に伴い、今まで教科書にはコラム等の記載であったエントロピー  $S$  が、本文として記載されているため、大学入試に出題される可能性がある。詳細は6.で述べる。

### 3. 名称について

以下に変更前と変更後の名称と定義を示す。その前に「系」と「外界」という概念について述べておく。「系」とは反応に関わる物質のことであり、「外界」とは「系」の外側にあたる部分である。なお「系」には、外界とエネルギーも物質もやりとりのない「孤立系」、外界とエネルギーのやりとりはあるが物質のやりとりはない「閉鎖系」、外界とエネルギーも物質もやりとりのある「開放系」がある。高校化学の化学反応は「開放系」で行われるものが多い。

「生成熱」: 化合物 1 mol がその成分元素の単体から生成するときに外界が系から受け取る熱量。



「生成エンタルピー」: 化合物 1 mol がその成分元素の単体から生成するときに系が外界から受け取る熱量。この熱量はエンタルピーの変化量にあたり、 $\Delta H$  とかく。以下同様。

※単体の生成エンタルピーは 0 kJ とおく。

「燃焼熱」: 物質 1 mol が完全燃焼するときに外界が系から受け取る熱量。



「燃焼エンタルピー」: 物質 1 mol が完全燃焼するときに系が外界から受け取る熱量。

「溶解熱」: 物質 1 mol が多量の水に溶解するときに外界が系から受け取る熱量。



「溶解エンタルピー」: 物質 1 mol が多量の水に溶解するときに系が外界から受け取る熱量。

「中和熱」: 酸と塩基が中和反応して水 1 mol が生成するときに外界が系から受け取る熱量。



「中和エンタルピー」: 酸と塩基が中和反応して水 1 mol が生成するときに系が外界から受け取る熱量。

※上記4つ(生成、燃焼、融解、中和)は、25℃、 $1.013 \times 10^5$  Pa 下での値であり、次の2つ(融解、蒸発)は、それぞれ、融点または沸点、 $1.013 \times 10^5$  Pa 下での値である。

「融解熱」「蒸発熱」:物質 1mol が融解や蒸発するときに外界が系から受け取る熱量。



「融解エンタルピー」「蒸発エンタルピー」:物質 1mol が融解や蒸発するときに系が外界から受け取る熱量。

以下はエンタルピー表記への移行後も変化がないもの。

「結合エネルギー」:気体分子の分子内の共有結合 1mol を切断してばらばらの原子にするときに、気体分子が外界から受け取るエネルギー。

「格子エネルギー」:1mol のイオン結晶のイオン結合を切断して、気体状態のばらばらのイオンにするときにイオン結晶が外界から受け取るエネルギー。

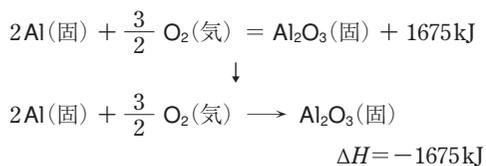
「イオン化エネルギー」:原子 1mol から電子を取り去って陽イオンにするときに、原子が外界から受け取るエネルギー。

「電子親和力」:1mol の原子が電子を受け取って陰イオンになるときに、外界が原子から受け取るエネルギー。

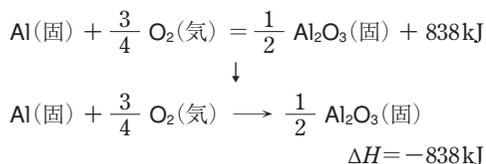
#### 4. 熱化学方程式の表記について

以下に変更前と変更後の熱化学方程式の例を示す。

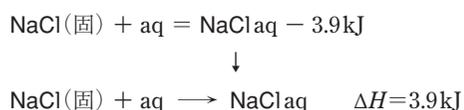
例 1. 酸化アルミニウムの生成



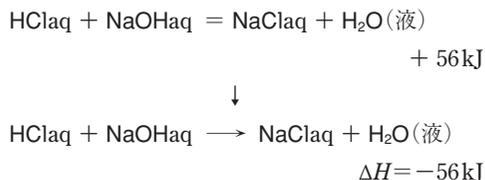
例 2. アルミニウムの燃焼



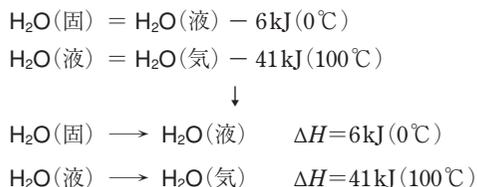
例 3. 塩化ナトリウムの水への溶解



例 4. 希塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和



例 5. 水の融解や蒸発



#### 5. 「反応熱 $Q$ 」と「反応エンタルピー $\Delta H$ 」で符号が逆になる理由

「反応熱  $Q$ 」と「反応エンタルピー  $\Delta H$ 」で符号が逆になる理由は、注目する対象が「反応熱  $Q$ 」のときは「外界」であったのが、「反応エンタルピー  $\Delta H$ 」では「系」になったことによる。例えば、試験管の中で水と硫酸を混合させて、試験管の底に手を当てると、かなり熱くなっていて、硫酸の水への溶解により熱が発生していることがわかる。このとき「外界」(=試験管の外)は熱量を受け取り、その分だけ「系」(=試験管の中)は熱量を失っている。これを数式で表すと  $Q$ (=外界が受け取った熱量)  $> 0$ ,  $\Delta H$ (=系が受け取った熱量)  $< 0$  となる。

なお、ヘスの法則は、表記が若干変わるが、変更というほどの違いはなく、教員が表記に慣れることができれば問題はないように思う(初めて学習する生徒は、教員側が混乱せずに教えることができれば、今までの生徒と同じように理解できると思われる)。

#### 6. エンタルピー $H$ , エントロピー $S$ , ギブスの自由エネルギー $G$ について

エンタルピー  $H$  の導入に伴い、エントロピー  $S$ , ギブスの自由エネルギー  $G$  について教科書での取り扱いを調べてみたところ、エントロピー  $S$  は、多くの教科書で本文に記載があり、ギブスの自由エネルギー  $G$  は、本文への記載はなかったが、発展等で取り上げている教科書があった。

エントロピー  $S$  とギブスの自由エネルギー  $G$  は、

主に、反応が自発的に進むかどうか見当をつける際に使用できることが述べられており、この部分は新たに大学入試で出題される可能性がある。

限られた時間で教えなければいけない事柄が増えることには不安もあるが、ギブスの自由エネルギーの変化分  $\Delta G$  の正負と活性化エネルギーの大小を用いれば、化学反応の進む方向をおおまかに説明できるようになるので、意欲のある生徒の化学反応への理解が深まるメリットはあるように感じる(7. 参照)。

## 7. 反応の進む方向の説明について

一般に、反応が自発的に進むかどうかは、系への熱の出入り  $\Delta H$  と系の乱雑さを表すエントロピー  $S$  の増減  $\Delta S$  によって決まる。乱雑さ  $S$  は、例えば、インクの拡散の際や、固体から液体、液体から気体への変化の際、粒子数の増える反応の際等に大きくなり、これを  $\Delta S > 0$  と表す。

アメリカのギブスは、 $T$  を絶対温度として、ギブスの自由エネルギーとよばれる

$$G \equiv H - TS$$

という量を導入し、等温定圧条件下では、この変化分

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

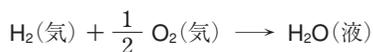
の正負により、反応が自発的に進むかどうか判定できるとした。

$\Delta G < 0$  のとき: 反応は自発的に進む

$\Delta G > 0$  のとき: 反応は自発的には進まない

例えば、4. の例 3. の塩化ナトリウムの水への溶解では、反応エンタルピー  $\Delta H > 0$  (吸熱反応) であるが、この反応は自発的に進む(=食塩を水に入れると溶解する)。これは、この反応では、系の乱雑さの増加  $\Delta S > 0$  の効果の方が、吸熱反応  $\Delta H > 0$  の効果よりも大きく、 $\Delta G < 0$  となっているためである。

また、水素の燃焼



$$\Delta H = -286 \text{ kJ}$$

では、 $\Delta H < 0$  かつ  $\Delta S < 0$  (= 発熱反応で、かつ、粒子数が減少している) であるので、反応が進むかどうか判断することはできない。しかし、水素と酸素の混合気体に点火すると、爆発的にこの反応は進

むことから、この反応では発熱反応  $\Delta H < 0$  の効果の方が、系の乱雑さの減少  $\Delta S < 0$  の効果より大きいため、 $\Delta G < 0$  となっていることがわかる。そして、水素と酸素を混合しただけではこの反応が進まないことは、活性化エネルギー以上のエネルギーを水素分子や酸素分子が持つ必要があることで説明できる(点火等により一部の水素分子と酸素分子が活性化エネルギー以上のエネルギーを持ち、いったん反応が始まると、その反応熱で他の水素分子と酸素分子も活性化エネルギー以上のエネルギーを持つようになるため、連鎖的に反応が起きると考えられる)。

## 8. 大学の物理化学におけるエンタルピー $H$ の導入について

ここからは、高校化学の範囲を逸脱しているので、興味のある人を対象としている。

まず、大学の物理化学でエンタルピー  $H$  がどのように導入されているか紹介する。

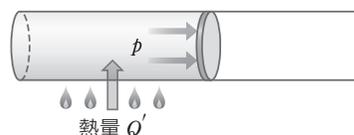


図 定圧変化

図のようなシリンダー内に気体を入れて加熱する場合を考える。シリンダーを加熱すると、中の気体が膨張してピストンが定圧になるように動く。このとき、圧力  $p$  は外圧(≒  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) と等しく一定なので、気体の体積の増加分を  $\Delta V$  とすると、系が外界からされる仕事は  $W = -p\Delta V$  とかくことができる。

そのため、シリンダー内の内部エネルギー  $U$  の増加分  $\Delta U$  と、系が受け取った熱量  $Q'$  と系がされた仕事  $W = -p\Delta V$  の関係は、

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q' + W \\ &= Q' - p\Delta V \end{aligned}$$

となる。

これを変形して、

$$Q' = \Delta U + p\Delta V \quad \cdots \textcircled{1}$$

が得られる。

ここで、定圧下という条件をつけて、エンタルピー

$$H \equiv U + pV$$

という量を導入する。定圧下という条件は、通常、

化学実験は近似的に定圧とみなせる環境で行うためである。

定圧下という条件よりエンタルピーの変化分  $\Delta H$  を考えると、

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \\ &= \Delta U + p\Delta V + (\Delta p) \times V \\ &= \Delta U + p\Delta V + 0 \\ &= \Delta U + p\Delta V \quad \cdots \textcircled{2}\end{aligned}$$

となり、①の  $Q'$  と②の  $\Delta H$  は同じになる。

つまり、エンタルピーの変化分  $\Delta H$  は、定圧下で内部エネルギーを  $\Delta U$  だけ増やすために加えなければいけない実質の熱量  $Q'$  を表している。

大学の物理化学では、このあと、ギブスの自由エネルギー (7. 参照) につながっていくが、高校化学では、1. ~ 6. でみてきたように、化学反応と状態変化のエンタルピー  $H$  とエントロピー  $S$  について学習する。

## 9. エンタルピーと高校物理のリンク

系が外界から受けとった熱量  $Q'^{*1}$  と系の内部エネルギーの増加分  $\Delta U$  と系が定圧下で外界からされた仕事  $W = -p\Delta V$  の関係

$$\begin{aligned}Q' &= \Delta U - W \\ &= \Delta U + p\Delta V\end{aligned}$$

は、改訂前から高校物理で扱われていた。そのため、今回の改訂で高校化学と高校物理のリンクがあるのかと考え、同時に改訂のあった物理の教科書を確認したが、物理の教科書にはエンタルピーの記載はなかった。

※1 5. の反応熱  $Q$  は外界が系から受けとった熱量であるので  $Q = -Q'$  の関係にある。

そこで、エンタルピーと高校物理で学習する熱力学を組み合わせてみたい(エンタルピー表記により変更があったのではなく、高校化学と高校物理から大学の物理化学への移行についてみるのが目的である)。

エンタルピーと高校物理の熱力学を組みあわせる前に、「内部エネルギー  $U$ 」という用語に含まれるエネルギーの範囲の確認をしておきたい。一般には、「内部エネルギー  $U$ 」は物体のもつ全エネルギーから、物体全体が運動しているときの力学的エネルギーを引いたものをさす。しかし、高校物理では、通常「内

部エネルギー  $U$ 」は、「物体をつくる全分子の熱運動の運動エネルギーの総和」と「分子間力による位置エネルギーの総和」との和のみを考える。このため、化学反応による分子内のエネルギーの変化(=化学反応に伴い出入りする熱量)は内部エネルギーの増減には含まれない。一方、状態変化に伴い吸収される熱量は分子間力による位置エネルギーとして蓄えられるため内部エネルギーの増減に含まれる。これをふまえて、4. 熱化学方程式の例の中から、例5. の水の蒸発についてエンタルピーと熱力学を組み合わせてみたい。

例) 水の蒸発エンタルピーは  $41.0\text{kJ}$  である。液体の水の体積は無視でき、水蒸気は理想気体とみなせるとして、 $1\text{mol}$  の  $100^\circ\text{C}$  の水を  $100^\circ\text{C}$  の水蒸気にするために必要な熱量  $Q'$ 、系が外部からされる仕事  $W$ 、内部エネルギーの増加分  $\Delta U$  を求めてみる。なお、気体定数  $R$  は高校化学では通常、 $R = 8.31 \times 10^3 [\text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})]$  を用いるが、高校物理では  $R = 8.31 [\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})]$  を用いる。このため、ここでは  $R = 8.31$  を用いて計算した。

$$\begin{aligned}Q' &= \Delta H = 41.0\text{kJ} \\ W &= -p\Delta V = -(\Delta n) \times RT \\ &= -[1 \times 8.31 \times (273 + 100)] \\ &= -3099.63\text{J} \\ &\doteq -3.1\text{kJ} \\ \Delta U &= Q' + W \\ &= \Delta H - p\Delta V \\ &= 41.0 - 3.1 \\ &= 37.9 \\ &\doteq 38\text{kJ}\end{aligned}$$

## 10. おわりに

以上、「高校化学にエンタルピー導入」を受けて、筆者が知りたかったことを調べて書かせていただいた。この文章がご多忙な高校の先生方にとって役に立てれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 「高等学校化学で用いる用語に関する提案(2)」化学用語検討小委員会
- 2) 「見える！使える！化学熱力学入門」由井宏治著
- 3) 「親切的な物理(上)」渡辺久夫著