

第4章 章末問題 解答

4.1

一定の外圧に逆らう膨張なので、(4-2) 式の $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$ の関係を用いる。仕事を求める際には、 $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3$ の関係を用いるので、体積の単位を m^3 に直す必要があることに注意。

$$w = -(1.0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (20 - 10) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -1000 \text{ J}$$

となる。膨張のときは、系（気体）が外界に仕事をし、内部エネルギーが減少する過程なので、仕事 w の符号はマイナスとなる。

(答) -1.0 kJ

4.2

一定温度で可逆的な膨張（等温可逆膨張）なので、(4-7) 式を用いる。

$$\begin{aligned} w &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{20 \text{ L}}{10 \text{ L}} \\ &= -1728 \text{ J} \end{aligned}$$

である。この場合は体積の比を計算するので単位を m^3 に直す必要はない。

(答) -1.7 kJ

4.3

(a) 気体の体積が変化しないので、仕事はない。∴ $w = 0$

(b) 一定体積の条件の下での温度変化では、加えた熱はすべて内部エネルギーの上昇に使われる ($\Delta U = q$)。理想気体の内部エネルギー変化は $\Delta U = C_V \Delta T$ で計算できる。単原子理想気体の定積熱容量 C_V は

$$C_V = \frac{3}{2} nR = \frac{3}{2} \times 1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 12.465 \text{ J K}^{-1}$$

である。したがって、系が外界から受け取った熱は

$$q = \Delta U = 12.465 \text{ J K}^{-1} \times (100 - 0) \text{ K} = 1246.5 \text{ J}$$

と求めることができる。

(c) 定積温度変化における内部エネルギー変化は熱と等しいので、 $\Delta U = 1246.5 \text{ J}$

(d) 理想気体のエンタルピーは温度のみの関数なので、どのような条件でも $\Delta H = C_p \Delta T$ となる。単原子理想気体の定圧熱容量 C_p は

$$C_p = \frac{5}{2} nR = \frac{5}{2} \times 1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 20.775 \text{ J K}^{-1}$$

である。したがって、エンタルピー変化は

$$\Delta H = 20.775 \text{ J K}^{-1} \times (100 - 0) \text{ K} = 2077.5 \text{ J}$$

と求めることができる。

(答) (a) 0, (b) 1.2 kJ, (c) 1.2 kJ, (d) 2.1 kJ

4.4

(a), (b), (c), (d) の順に求めることはできないので、わかるものから求めていく。

(c) 理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数なので、一定圧力条件下でも内部エネルギー変化は $\Delta U = C_V \Delta T$ で計算できる。単原子理想気体の定積熱容量 C_V は

$$C_V = \frac{3}{2} nR = \frac{3}{2} \times 1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 12.465 \text{ J K}^{-1}$$

である。したがって、

$$\Delta U = 12.465 \text{ J K}^{-1} \times (100 - 0) \text{ K} = 1246.5 \text{ J}$$

である。

(d) 理想気体のエンタルピーは温度のみの関数なので、どのような条件でも $\Delta H = C_p \Delta T$ となる。単原子理想気体の定圧熱容量 C_p は

$$C_p = \frac{5}{2} nR = \frac{5}{2} \times 1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 20.775 \text{ J K}^{-1}$$

である。したがって、エンタルピー変化は

$$\Delta H = 20.775 \text{ J K}^{-1} \times (100 - 0) \text{ K} = 2077.5 \text{ J}$$

である。

(b) 一定圧力条件下の温度変化では、加えた熱は系のエンタルピー変化に変わる。 $\therefore q = \Delta H = 2077.5 \text{ J}$

(a) 熱力学第一法則より、 $\Delta U = q + w$ なので、

$$w = \Delta U - q = (1246.5 - 2077.5) \text{ J} = -831 \text{ J}$$

この過程を一定外圧 $p_{\text{ex}} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ に逆らう膨張ととらえて仕事を計算することもできる。体積変化 ΔV は、圧力が一定 ($p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) なので、理想気体の状態方程式を用いると

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p} = \frac{nR}{p}(T_2 - T_1) = \frac{nR\Delta T}{p}$$

と表される。したがって、仕事は

$$\begin{aligned} w &= -p_{\text{ex}} \Delta V = -p_{\text{ex}} \frac{nR\Delta T}{p} = -nR\Delta T \quad (\because p = p_{\text{ex}}) \\ &= -1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 100 \text{ K} = -831 \text{ J} \end{aligned}$$

となり、当然のことではあるが、同じ結果となる。

(答) (a) -0.83 kJ, (b) 2.1 kJ, (c) 1.2 kJ, (d) 2.1 kJ

4.5

(a) 定圧比熱容量が与えられており、体重が 60 kg なので、この人物の定圧熱容量は

$$C_p = 4.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \times 60 \text{ kg} = 252 \text{ kJ K}^{-1}$$

である。定圧条件を考えて、 $\Delta H = q = 10^4 \text{ kJ}$ なので、

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p} = \frac{10^4 \text{ kJ}}{252 \text{ kJ K}^{-1}} = 39.68 \text{ K}$$

となる。

(b) (a) のエンタルピー変化を水の蒸発で消費するためには、水の質量を x とすると、

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2400 \text{ kJ kg}^{-1} \times x \\ \therefore x &= \frac{10^4 \text{ kJ}}{2400 \text{ kJ kg}^{-1}} = 4.17 \text{ kg} \end{aligned}$$

となる。

(答) (a) 40 K, (b) 4.2 kg

4.6

(a) 一定の外圧に逆らう膨張なので、 $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$ であり、断熱条件なので $q = 0$ 。したがって、第一法則より $\Delta U = w$ である。また、この膨張では外圧と系の最終圧力が一致しているので、 $p_{\text{ex}} = p_2$ となる。したがって、

$$w = \Delta U = -p_2(V_2 - V_1)$$

(b) 理想気体は内部エネルギー変化は $\Delta U = C_V\Delta T$ となるので、

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

(c) (a) と (b) の結果を合わせると、 $\Delta U = -p_2(V_2 - V_1) = C_V(T_2 - T_1)$ となる。ここで、 T_1 と V_2 は数値が与えられていないので、理想気体の状態方程式を用いると、

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{p_1 V_1}{nR} \\ V_2 &= \frac{nRT_2}{p_2} \end{aligned}$$

となる。さらに単原子理想気体なので、 $C_V = 3nR/2$ である。これらを代入すると

$$\begin{aligned} -p_2(V_2 - V_1) &= -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - V_1 \right) = -nRT_2 + p_2 V_1 \\ C_V(T_2 - T_1) &= \frac{3nR}{2} T_2 - \frac{3nR}{2} \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{3}{2} (nRT_2 - p_1 V_1) \end{aligned}$$

となり、これらが等しいので、

$$\begin{aligned} -nRT_2 + p_2 V_1 &= \frac{3}{2} (nRT_2 - p_1 V_1) \\ \frac{5}{2} nRT_2 &= \left(\frac{3}{2} p_1 + p_2 \right) V_1 \\ \therefore T_2 &= \frac{2}{5nR} \left(\frac{3}{2} p_1 + p_2 \right) V_1 \end{aligned}$$

と表される。数値を代入すると

$$T_2 = \frac{2}{5 \times 1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{3}{2} \times 1.00 \times 10^6 \text{ Pa} + 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \right) \times 2.24 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$= 172.5 \text{ K}$$

が得られる。また V_2 は理想気体の状態方程式より

$$V_2 = \frac{1.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 172.5 \text{ K}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 1.43 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

となる。

(答) (a) $w = \Delta U = -p_2(V_2 - V_1)$, (b) $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$,
 (c) $T_2 = 173 \text{ K}$, $V_2 = 1.43 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 14.3 \text{ L}$

4.7

-50°C から 150°C まで水の温度を変えると、 0°C で氷から液体の水に相変化し、 100°C で液体から水蒸気へ相変化する。この範囲の 1 mol あたりのエンタルピー変化は

$$\Delta H = \Delta H(\text{ice}) + \Delta_{\text{fus}}H + \Delta H(\text{liquid}) + \Delta_{\text{vap}}H + \Delta H(\text{vapor})$$

の5つの項の和となる。それぞれ、 $\Delta H(\text{ice})$ は、氷の状態でのエンタルピー変化、 $\Delta_{\text{fus}}H$ は融解エンタルピー、 $\Delta H(\text{liquid})$ は液体の水におけるエンタルピー変化、 $\Delta_{\text{vap}}H$ は蒸発エンタルピー、 $\Delta H(\text{vapor})$ は水蒸気におけるエンタルピー変化である。それぞれの状態における温度変化による ΔH はそれぞれの状態の定圧熱容量を用いて、 $\Delta H = C_p \Delta T$ で与えられる。

水 36 g は 2.0 mol であることを考えると、求めるエントロピー変化は

$$\Delta H = \left\{ (37.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 50 \text{ K}) + 6.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \right.$$

$$+ (75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 100 \text{ K}) + 40.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

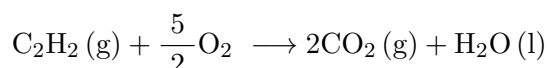
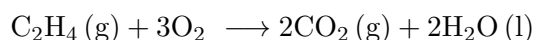
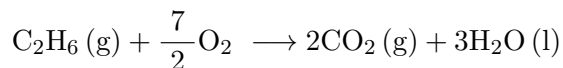
$$\left. + (33.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 50 \text{ K}) \right\} \times 2.0 \text{ mol}$$

$$= 115330 \text{ J} = 115.33 \text{ kJ}$$

(答) 115 kJ

4.8

燃焼に対応する化学反応式は



である。エタンを例にとると、エタンの燃焼エンタルピーは、 $\text{O}_2(\text{g})$ の生成エンタルピーは

$$\Delta_c H = \{2\Delta_f H(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \left\{ \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) + \frac{7}{2}\Delta_f H(\text{O}_2, \text{g}) \right\}$$

となる。巻末のデータ集より、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成エンタルピーはそれぞれ -285.83 , $-393.52 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、 $\text{O}_2(\text{g})$ は基準状態にあり生成エンタルピーは定義より 0 になる。したがっ

て、これらの値を用いるとエタンの生成エンタルピーを求めることができる。

$$\begin{aligned}\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) &= \{2\Delta_f H(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \Delta_c H(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) \\ &= \{2 \times -393.52 + 3 \times -285.83 - 1560\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -84.53 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

エチレンやアセチレンも同様に計算できる。

$$\begin{aligned}\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) &= \{2\Delta_f H(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \Delta_c H(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) \\ &= \{2 \times -393.52 + 2 \times -285.83 - 1411\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 52.30 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) &= \{2\Delta_f H(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \Delta_c H(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) \\ &= \{2 \times -393.52 - 285.83 - 1300\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 227.13 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(答) エタン： -85 kJ mol^{-1} ，エチレン： 52 kJ mol^{-1} ，アセチレン： 227 kJ mol^{-1}

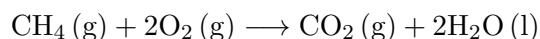
4.9

エンタルピーの定義 $H = U + pV$ より、一定圧力下でのエンタルピー変化は

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

となる。化学反応における体積変化を考えると、物質量が同じ場合、気体は固体や液体に比べると体積が非常に大きくなるので、体積変化は反応における気体分子種の体積変化と近似することができる。

理想気体の状態方程式を用ると $pV = nRT$ であるが、化学反応のように一定温度、一定圧力の条件下で変化するのは物質量であり、先に述べたように気体分子種の物質量の変化を考えればよい。したがって $p\Delta V \approx RT\Delta n_g$ となる。ここで、 Δn_g は反応で変化する気体分子種の物質量変化である。問題のメタンの燃焼反応は



なので、気体 3 分子が気体 1 分子と液体に変化するので、反応に伴い気体分子が減少する。メタン分子 1 mol の燃焼で、気体分子が 2 mol 減少になるため、この場合 $\Delta n_g = -2 \text{ mol}$ である。したがって、

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + p\Delta V = \Delta U + RT\Delta n_g \\ \therefore \Delta U &= \Delta H - RT\Delta n_g \\ &= -890.36 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - (8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times (-2 \text{ mol})) \\ &= -885.407 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる。(答) $-885.41 \text{ kJ mol}^{-1}$

4.10

塩化水素の溶解は



である。aq は大量の水または水溶液中の意味。溶解エンタルピーは

$$\Delta_{\text{sol}}H = \{\Delta_fH(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_fH(\text{Cl}^-, \text{aq})\} - \Delta_fH(\text{HCl}, \text{g})$$

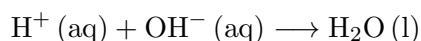
となる。巻末のデータ集のデータを用いると、

$$\Delta_{\text{sol}}H = \{(0 - 167.16) - (-92.31)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -74.85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(答) $-74.85 \text{ kJ mol}^{-1}$

4.11

希塩酸と薄い水酸化ナトリウム水溶液の中和反応では、水素イオン (H^+) と水酸化物イオン (OH^-) が反応し、塩化物イオンやナトリウムイオンは反応に関与しないので、考える反応式は



である。したがって、中和エンタルピーは

$$\begin{aligned}\Delta_rH &= \Delta_fH(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \{\Delta_fH(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_fH(\text{OH}^-, \text{aq})\} \\ &= \{-285.83 - (0 - 229.99)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -55.84 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

固体水酸化ナトリウムと希塩酸の反応は



となり、塩化物イオンは反応の前後で変化しないので、考える反応式は



である。したがって、反応エンタルピーは

$$\begin{aligned}\Delta_rH &= \{\Delta_fH(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_fH(\text{Na}^+, \text{aq})\} - \{\Delta_fH(\text{NaOH}, \text{s}) + \Delta_fH(\text{H}^+, \text{aq})\} \\ &= \{(-285.83 - 240.12) - (-425.93 + 0)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -100.02 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(答) 中和エンタルピー： $-55.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，反応エンタルピー： $-100.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

4.12

(a) 理想気体の状態方程式を用いる。A の状態について $p_0V_0 = nRT_0$ である。B については、圧力が $3p_0$ に変わるので、温度を T_B とすると、

$$T_B = \frac{3p_0V_0}{nR} = \frac{3nRT_0}{nR} = 3T_0$$

同様に、C、D の温度を T_C 、 T_D とすると、

$$\begin{aligned}T_C &= \frac{(3p_0)(3V_0)}{nR} = \frac{9nRT_0}{nR} = 9T_0 \\ T_D &= \frac{p_03V_0}{nR} = \frac{3nRT_0}{nR} = 3T_0\end{aligned}$$

となる。

(b) $A \rightarrow B$, $C \rightarrow D$ の過程は体積が一定の定積過程であり、一方、 $B \rightarrow C$, $D \rightarrow A$ の過程は圧力が一定の定圧過程である。単原子理想気体なので、定積、定圧熱容量はそれぞれ $C_V = 3nR/2$, $C_p = 5nR/2$ である。したがって、各過程における熱は

$$\begin{aligned} q_{A \rightarrow B} &= C_V(T_B - T_0) = \frac{3nR}{2}(3T_0 - T_0) = \frac{6nRT_0}{2} = 3nRT_0 = 3p_0V_0 \\ q_{B \rightarrow C} &= C_p(T_C - T_B) = \frac{5nR}{2}(9T_0 - 3T_0) = \frac{30nRT_0}{2} = 15nRT_0 = 15p_0V_0 \\ q_{C \rightarrow D} &= C_V(T_D - T_C) = \frac{3nR}{2}(3T_0 - 9T_0) = \frac{-18nRT_0}{2} = -9nRT_0 = -9p_0V_0 \\ q_{D \rightarrow A} &= C_p(T_0 - T_D) = \frac{5nR}{2}(T_0 - 3T_0) = \frac{-10nRT_0}{2} = -5nRT_0 = -5p_0V_0 \end{aligned}$$

(c) サイクルが1周したとき、元の状態に戻るの、温度は変化せず内部エネルギー変化は0となる。したがって、第一法則より

$$\begin{aligned} w_{\text{all}} &= -q_{\text{all}} \\ &= -(q_{A \rightarrow B} + q_{B \rightarrow C} + q_{C \rightarrow D} + q_{D \rightarrow A}) \\ &= -(3p_0V_0 + 15p_0V_0 - 9p_0V_0 - 5p_0V_0) \\ &= -4p_0V_0 = -4nRT_0 \end{aligned}$$

となる。

(答) (a) $T_B = 3T_0$, $T_C = 9T_0$, $T_D = 3T_0$,

(b) $q_{A \rightarrow B} = 3p_0V_0 = 3nRT_0$, $q_{B \rightarrow C} = 15p_0V_0 = 15nRT_0$, $q_{C \rightarrow D} = -9p_0V_0 = -9nRT_0$, $q_{D \rightarrow A} = -5p_0V_0 = -5nRT_0$, (c) $-4p_0V_0$

4.13

裏表紙裏の周期表のデータを用いると、 H_2O のモル質量は $18.016 \text{ g mol}^{-1}$ なので、 1 kg の H_2O の物質量は

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{18.016 \text{ g mol}^{-1}} = 55.506 \text{ mol}$$

である。この量の H_2O が液体を 25°C から 100°C まで加熱するのに必要な熱は

$$q = \Delta H = nC_{p,m}\Delta T = 55.506 \text{ mol} \times 75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 75 \text{ K} = 313.429 \text{ kJ}$$

と求められる。これは、与えられた熱よりも小さいので、残りが H_2O の蒸発に使われる。蒸発に利用できる熱 q_2 は

$$q_2 = (1000 - 313.429) \text{ kJ} = 686.571 \text{ kJ} = 686.6 \text{ kJ}$$

である。 100°C における H_2O の蒸発エンタルピーが $\Delta_{\text{vap}} = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ なので、気化してできた水蒸気の物質量 n_g は

$$n_g = \frac{q_2}{\Delta_{\text{vap}}} = \frac{686.6 \text{ kJ}}{40.66 \text{ kJ mol}^{-1}} = 16.89 \text{ mol}$$

である。この値は系全体の H_2O の物質量よりも小さいので、一部の水が蒸発するだけで、系の温度は 100°C よりも上昇しない。

液体の水の体積は無視できるので、この過程における体積変化は発生した水蒸気の体積となる。外圧は 1 atm で一定で、水蒸気の圧力も同じである。したがって、水蒸気の発生による仕事 w は

$$\begin{aligned} w &= -p_{\text{ex}}\Delta V = -p_{\text{ex}} \times \frac{n_g RT}{p_{\text{ex}}} = -n_g RT \\ &= -16.89 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K} \\ &= -52.35 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(答) -52.4 kJ

4.14

温度が T_1 から T_2 まで変化したときのモルエンタルピー変化は、モル定圧熱容量 $C_{p,m}$ を用いて

$$\Delta H_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

で与えられる。積分を行うと、

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \int_{T_1}^{T_2} \{C_0 + C_1 T + C_2 T^2\} dT = \left[C_0 T + \frac{C_1}{2} T^2 + \frac{C_2}{3} T^3 \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= C_0 (T_2 - T_1) + \frac{C_1}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{C_2}{3} (T_2^3 - T_1^3) \end{aligned}$$

となる。与えられた数値を代入すると

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= (19.80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(353 - 273) \text{ K} + \frac{7.344 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{2} (353^2 - 273^2) \text{ K} \\ &\quad + \frac{-5.602 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}}{3} (353^3 - 273^3) \text{ K}^3 \\ &= 2981 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

(答) 2.98 kJ mol⁻¹

4.15

裏表紙裏の周期表を参照すると、水銀のモル質量は $M = 200.6 \text{ g mol}^{-1}$ なので、水銀 200 g の物質量は

$$n = \frac{w_t}{M} = \frac{200 \text{ g}}{200.6 \text{ g mol}^{-1}} = 0.9970 \text{ mol}$$

体積 V は密度 $\rho = 13.5 \text{ g cm}^{-3}$ を用いると

$$V = \frac{w_t}{\rho} = \frac{200 \text{ g}}{13.5 \text{ g cm}^{-3}} = 14.81 \text{ cm}^3 = 1.481 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

である。1 atm の一定圧力下で加熱し、1 K 温度上昇させたので、エンタルピー変化は

$$\Delta H = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T = 0.9970 \text{ mol} \times 27.98 \text{ J K}^{-1} \times 1 \text{ K} = 27.89 \text{ J}$$

体積変化は、熱膨張率の式を用いると

$$\Delta V = \alpha V \Delta T = 1.82 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} \times 1.481 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 1 \text{ K} = 2.695 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

となる。したがって、体積増加による仕事 w は

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V = -1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2.695 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = -2.730 \times 10^{-4} \text{ J}$$

と求めることができる。熱力学第一法則より $\Delta U = q + w$ であり、一定圧力下の加熱では $q = \Delta H$ なので、

$$\Delta U = \Delta H + w = 27.89 \text{ J} - 2.730 \times 10^{-4} \text{ J} = 27.89 \text{ J}$$

となる。

(答) $\Delta H = 27.9 \text{ J}$, $\Delta U = 27.9 \text{ J}$

4.16

H₂O 1 mol の質量は 18.016 g なので、体積は、氷、水の密度を用いて、

$$V(\text{s}) = \frac{18.016 \text{ g}}{0.9168 \text{ g cm}^{-3}} = 19.651 \text{ cm}^3$$

$$V(\text{l}) = \frac{18.016 \text{ g}}{0.9998 \text{ g cm}^{-3}} = 18.020 \text{ cm}^3$$

と求められる。したがって、融解における体積変化は

$$\Delta V = V(\text{l}) - V(\text{s}) = (18.020 - 19.651) \text{ cm}^3 = -1.631 \text{ cm}^3 = -1.631 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

である。融解における体積変化に伴う仕事 w は、外圧が 1 atm で一定なので

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V = -1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times (-1.631 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 0.1652 \text{ J}$$

となる。熱力学第一法則より $\Delta U = q + w$ であり、一定圧力下の加熱では $q = n\Delta_{\text{fus}}H$ なので、内部エネルギー変化 ΔU は

$$\Delta U = n\Delta_{\text{fus}}H + w = 1 \text{ mol} \times 6.01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 0.1652 \text{ J} = 6.01 \text{ kJ}$$

である。

問題 4.15, 4.16 からわかるように、固体 - 液体の相転移ではエンタルピー変化、内部エネルギー変化はほぼ同じになる。これは、融解における体積変化が小さく、仕事小さいからである。

(答) 6.01 kJ

4.17

H₂O 1 mol の質量は 18.016 g なので、100 °C における水の体積は与えられた密度を用いて、

$$V(\text{l}) = \frac{18.016 \text{ g}}{0.9584 \text{ g cm}^{-3}} = 18.798 \text{ cm}^3 = 1.8798 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

であり、100 °C における水蒸気の体積は理想気体の状態方程式を用いて

$$V(\text{g}) = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.03060 \text{ m}^3$$

と得られる。蒸発における体積変化は

$$\Delta V = V(\text{g}) - V(\text{l}) = (0.03060 - 1.8798 \times 10^{-5}) \text{ m}^3 = 0.03058 \text{ m}^3$$

である。したがって、体積変化による仕事は外圧が 1 atm で一定なので

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V = -1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times (0.03058 \text{ m}^3) = -3098 \text{ J}$$

となる。熱力学第一法則より $\Delta U = q + w$ であり、一定圧力下の加熱では $q = n\Delta_{\text{vap}}H$ なので、内部エネルギー変化 ΔU は

$$\Delta U = n\Delta_{\text{vap}}H + w = 1 \text{ mol} \times 40.66 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 3098 \text{ J} = 37.56 \text{ kJ}$$

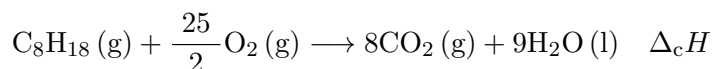
である。

問題 4.16 とくらべて 4.17 では、エンタルピー変化と内部エネルギー変化の差が大きくなる。これは、蒸発における体積変化が大きく、仕事が無視できないからである。

(答) 37.6 kJ

4.18

n -オクタンの燃焼を表す反応式は



である。燃焼エンタルピーを各化学種の生成エンタルピーを用いて表すと、

$$\Delta_{\text{c}}H = \{8\Delta_{\text{f}}H(\text{CO}_2, \text{g}) + 9\Delta_{\text{f}}H(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \left\{ \Delta_{\text{f}}H(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{g}) + \frac{25}{2}\Delta_{\text{f}}H(\text{O}_2, \text{g}) \right\}$$

となる。 $\text{CO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の生成エンタルピーはそれぞれ、 -393.52 , $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、 $\text{O}_2(\text{g})$ は 0 である。気体の n -オクタンの生成エンタルピーは

$$\Delta_{\text{f}}H(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{g}) = \Delta_{\text{f}}H(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}}H = (-249.9 + 35) \text{ kJ mol}^{-1} = -214.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と求めることができる。したがって、燃焼エンタルピーは

$$\Delta_{\text{c}}H = \{[8 \times (-393.52) + 9 \times (-285.83)] - (-214.9 + 0)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -5505.73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

である。この 30% が利用可能なので、 n -オクタン 1 mol の燃焼で

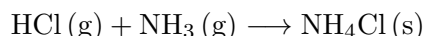
$$w = 0.30 \times -5505.73 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = -1652 \text{ kJ}$$

となる。

(答) $-1.65 \times 10^3 \text{ kJ}$

4.19

塩化水素とアンモニアの気相反応の反応式は

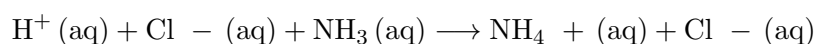


と表されるので、反応エンタルピーは

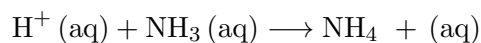
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H &= \Delta_{\text{f}}H(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) - \{\Delta_{\text{f}}H(\text{HCl}, \text{g}) + \Delta_{\text{f}}H(\text{NH}_3, \text{g})\} \\ &= \{-314.55 - (-92.31 - 45.90)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -176.34 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。

希塩酸と希アンモニア水の反応の反応式は



となるが、 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ は反応に関与しないので、考える反応式は



である。反応エンタルピーは

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= \Delta_f H(\text{NH}_4^+, \text{aq}) - \{\Delta_f H(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H(\text{NH}_3, \text{aq})\} \\ &= \{-132.51 - (0 - 80.29)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -52.22 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる。気相と水溶液中で反応が異なることに注意しよう。

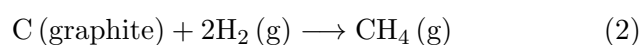
(答) 気相： $-176.34 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，水溶液： $-52.22 \text{ kJ mol}^{-1}$

4.20

(a) CH 結合の平均結合エンタルピーは、図 (a) に示したように、気体の C 原子と H 原子から気体のメタン分子が生成するときの反応エンタルピーの 1/4 と考えればよい。

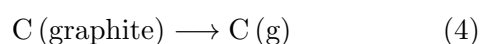
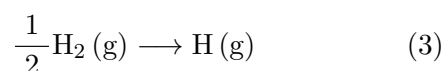


一方、メタンの生成エンタルピーは C と H がそれぞれ基準状態であるグラファイト、気体の H_2 分子から生成する反応の反応エンタルピーになる。



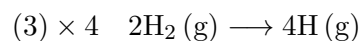
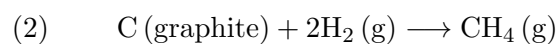
反応 (1) の反応エンタルピーを求めるには、気体の H 原子、および C 原子の生成エンタルピーを用いる必要がある。

対応する反応式は



である。

ヘスの法則に基づいて、反応 (2), (3), (4) から反応 (1) の反応エンタルピーを求める。



(2) - 4 × (3) - (4) より

$$\begin{aligned}\Delta_r H(1) &= \Delta_f H(\text{CH}_4, \text{g}) - 4 \times \Delta_f H(\text{H}, \text{g}) - \Delta_f H(\text{C}, \text{g}) \\ &= (-74.87 - 4 \times 217.97 - 716.67) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1663.42 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となるので、CH 結合の平均結合エンタルピー $\Delta H(\text{C}-\text{H})$ は、これを 4 で割って

$$\Delta H(\text{C}-\text{H}) = \Delta_r H(1)/4 = -415.855 \text{ kJ mol}^{-1}$$

が得られる。

(b) まず、エタンについて考える。

(a) と同様に、気体 C 原子、H 原子から気体エタン分子を生成する反応を考える。

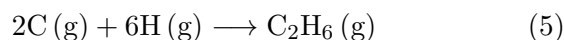
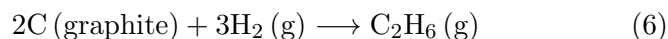
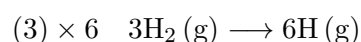
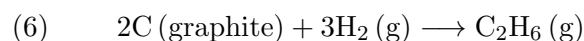


図 (b) のように、この反応エンタルピーが CH 結合の平均結合エンタルピーと CC 結合の結合エンタルピーの和になると考える。エタン分子の生成エンタルピーに対応する反応式は



なので、反応式 (3), (4) と合わせて考えると



(6) - 6 × (3) - 2 × (4) より

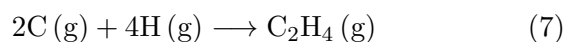
$$\begin{aligned} \Delta_r H(5) &= \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - 6 \times \Delta_f H(\text{H}, \text{g}) - 2 \times \Delta_f H(\text{C}, \text{g}) \\ &= (-84.68 - 6 \times 217.97 - 2 \times 716.67) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2825.84 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。CH 結合の平均結合エンタルピー $\Delta H(\text{C}-\text{H}) = -415.855 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いると、CC 結合の結合エンタルピーは

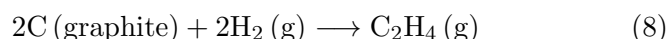
$$\begin{aligned} \Delta_r H(5) &= \Delta H(\text{C}-\text{C}) + 6 \times \Delta H(\text{C}-\text{H}) \\ \therefore \Delta H(\text{C}-\text{C}) &= \Delta_r H(5) - 6 \times \Delta H(\text{C}-\text{H}) \\ &= \{-2825.84 - 6 \times (-415.855)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -330.71 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

が得られる。

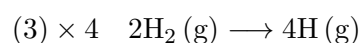
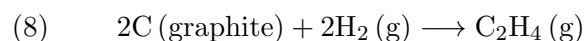
エチレンはエタンと同様に求めることができる (図 (c) 参照)。気体 C 原子、H 原子から気体エチレン分子を生成する反応は



である。エチレン分子の生成エンタルピーに対応する反応式は



なので、反応式 (3), (4) と合わせて考えると



(8) - 4 × (3) - 2 × (4) より

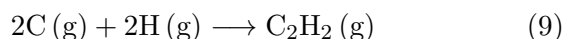
$$\begin{aligned}\Delta_r H(7) &= \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - 4 \times \Delta_f H(\text{H}, \text{g}) - 2 \times \Delta_f H(\text{C}, \text{g}) \\ &= (52.47 - 4 \times 217.97 - 2 \times 716.67) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2252.75 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる。CH 結合の平均結合エンタルピー $\Delta H(\text{C}-\text{H}) = -415.855 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いると、CC 結合の結合エンタルピーは

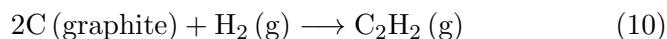
$$\begin{aligned}\Delta_r H(5) &= \Delta H(\text{C}-\text{C}) + 4 \times \Delta H(\text{C}-\text{H}) \\ \therefore \Delta H(\text{C}-\text{C}) &= \Delta_r H(7) - 4 \times \Delta H(\text{C}-\text{H}) \\ &= \{-2252.75 - 4 \times (-415.855)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -589.33 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

が得られる。

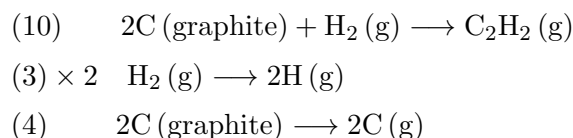
アセチレンもエタンと同様に求めることができる (図 (d) 参照)。気体 C 原子, H 原子から気体アセチレン分子を生成する反応は



である。アセチレン分子の生成エンタルピーに対応する反応式は



なので、反応式 (3), (4) と合わせて考えると



(10) - 2 × (3) - 2 × (4) より

$$\begin{aligned}\Delta_r H(9) &= \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) - 2 \times \Delta_f H(\text{H}, \text{g}) - 2 \times \Delta_f H(\text{C}, \text{g}) \\ &= (226.73 - 2 \times 217.97 - 2 \times 716.67) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1642.55 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる。CH 結合の平均結合エンタルピー $\Delta H(\text{C}-\text{H}) = -415.855 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いると、CC 結合の結合エンタルピーは

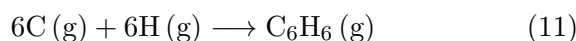
$$\begin{aligned}\Delta_r H(9) &= \Delta H(\text{C}-\text{C}) + 2 \times \Delta H(\text{C}-\text{H}) \\ \therefore \Delta H(\text{C}-\text{C}) &= \Delta_r H(9) - 2 \times \Delta H(\text{C}-\text{H}) \\ &= \{-1642.55 - 2 \times (-415.855)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -810.84 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

が得られる。

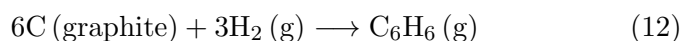
ベンゼンも同様に考えればよいが、ベンゼンは 298 K で液体なので、蒸発エンタルピーを用いて気体ベンゼンの生成エンタルピーを求めておく必要がある。(図 (e) 参照)。気体ベンゼンの生成エンタルピーは

$$\begin{aligned}\Delta_f H (\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) &= \Delta_f H (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H (\text{C}_6\text{H}_6) \\ &= (49.0 + 30.8) \text{ kJ mol}^{-1} = 79.8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

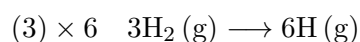
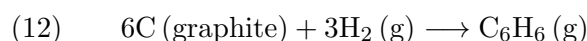
である。気体 C 原子, H 原子から気体ベンゼン分子を生成する反応は



である。気体ベンゼン分子の生成エンタルピーに対応する反応式は



なので、反応式 (3), (4) と合わせて考えると



(12) - 3 × (3) - 6 × (4) より

$$\begin{aligned}\Delta_r H (11) &= \Delta_f H (\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) - 6 \times \Delta_f H (\text{H}, \text{g}) - 6 \times \Delta_f H (\text{C}, \text{g}) \\ &= (79.8 - 6 \times 217.97 - 6 \times 716.67) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -5528.04 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる。CH 結合の平均結合エンタルピー $\Delta H (\text{C} - \text{H}) = -415.855 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いると、CC 結合の結合エンタルピーは

$$\begin{aligned}\Delta_r H (11) &= 6 \times \Delta H (\text{C} - \text{C}) + 6 \times \Delta H (\text{C} - \text{H}) \\ \therefore \Delta H (\text{C} - \text{C}) &= \frac{1}{6} (\Delta_r H (11) - 4 \times \Delta H (\text{C} - \text{H})) \\ &= \frac{1}{6} \{-5528.04 - 6 \times (-415.855)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -505.485 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

が得られる。

CC 結合エンタルピーを比較すると、エタン、エチレン、アセチレンの順に絶対値が大きくなっている。これは、エタンが単結合、エチレンが二重結合、アセチレンが三重結合になっているからである。ベンゼンの結合エンタルピーがエタンとエチレンの間になっているが、これはベンゼンでは π 軌道の共役が起こり、6 つの結合で π 電子を共有しているため、二重結合よりも弱くなるためである。

(答) (a) $-415.86 \text{ kJ mol}^{-1}$,

(b) エタン: $-330.71 \text{ kJ mol}^{-1}$, エチレン: $-589.33 \text{ kJ mol}^{-1}$,

アセチレン: $-810.84 \text{ kJ mol}^{-1}$, ベンゼン $-505.49 \text{ kJ mol}^{-1}$

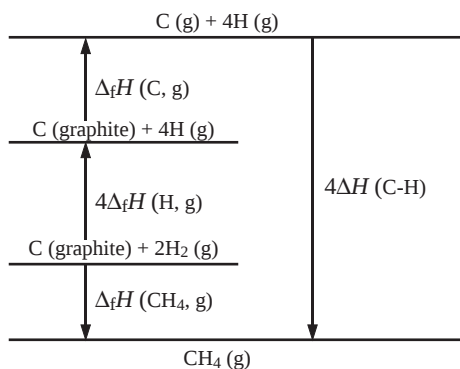
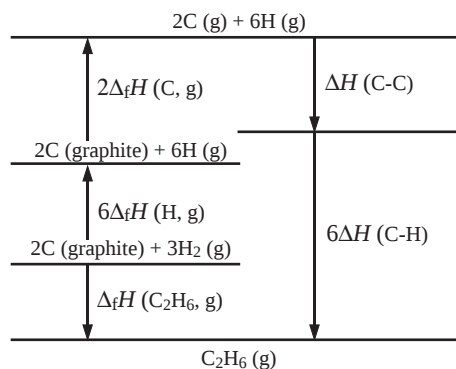
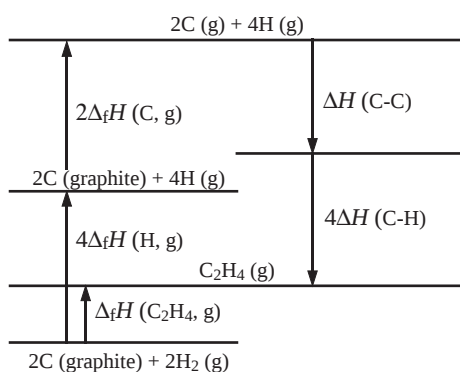
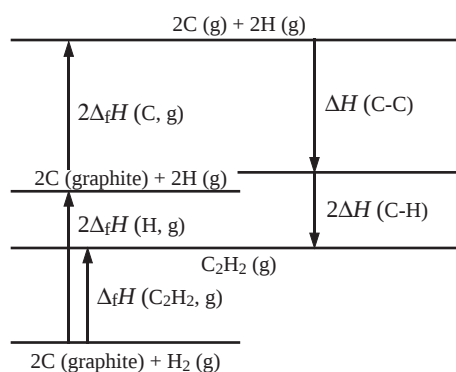
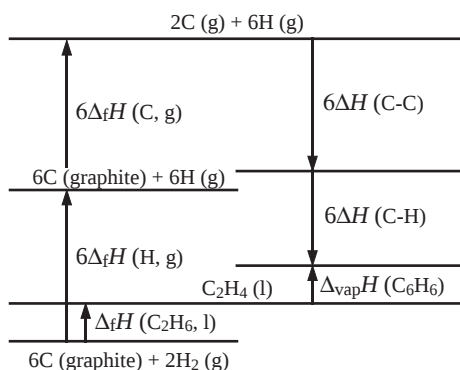
(a) CH₄(b) C₂H₆(c) C₂H₄(d) C₂H₂(e) C₆H₆

図 エネルギー関係図 ただし、縦方向の大きさは必ずしも比例関係にはないので、注意すること。」

4.21

スチレン C₈H₈ のモル質量は 104.144 g mol⁻¹ なので、スチレン 1 kg の物質量は

$$\frac{1000 \text{ g}}{104.144 \text{ g mol}^{-1}} = 9.602 \text{ mol}$$

である。スチレン 1 kg の重合で発生する熱はエンタルピー変化 ΔH から

$$\begin{aligned} q &= -\Delta H = -n\Delta_r H \\ &= -9.602 \text{ mol} \times (-73.39 \text{ kJ mol}^{-1}) = 704.691 \text{ kJ} \end{aligned}$$

となる。この熱を全て水の 10 K の温度上昇で使い切るのに必要な水の物質量を n とすると,

$$\begin{aligned} &= nC_{p,m}\Delta T \\ \therefore \Delta T &= \frac{q}{nC_{p,m}} = \frac{704.691 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{75.291 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 10 \text{ K}} \\ &= 935.956 \text{ mol} \end{aligned}$$

水のモル質量が $18.016 \text{ g mol}^{-1}$ なので, 求める水の質量 w_t は

$$w_t = 935.956 \text{ mol} \times 18.016 \text{ g mol}^{-1} = 16862 \text{ g}$$

と求めることができる。

(答) 16.9 kg