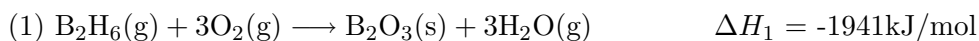


物理化学第2章問題略解

この章の問題に限らず、章末の問題を自分で解いてみることは物理化学においては、重要である。講義では、解ったように思っても、実際に問題を解いてみると解けないことが多い。これは、問題が解けるほどには、その章の内容を理解できていないことを意味する。また、問題を解いてみることにより、その章の要点に対する理解が深まる。従来、これらの章末の問題を、受講者に割当てて、黒板に書いてもらってきた。しかし、このように受講者の多い現状では、それは無理なため、略解のプリントを配布することにした。略解を見る前に、是非とも自分で解いてみてほしい。

1. 問題文および付録 I より次の (1) ~ (3) 式が成立する :



ジボランの生成に対する熱化学方程式は $2(2)+3(3)-(1)$ により生じる。この場合のエンタルピーの変化は $\Delta H = 2\Delta H_2 + 3\Delta H_3 - \Delta H_1 = -1153\text{kJ}$ である。従って、ジボランの標準生成エンタルピーは $\Delta H_f^0 = -1153\text{kJ/mol}$ と求められる。

ジボランは無色で、得意な臭気のある気体であるが、 $\text{H}_2(\text{g})$ に比べ取り扱いやすいので、ロケット燃料にされる。吸い込むと猛毒である。なお、ジボランの分子構造は複雑である。(B-H-B3 中心分子軌道による結合。)

11. 溶解のエンタルピーは濃度毎に微妙に異なる。ある濃度における溶解のエンタルピーを実験より決定するには、どうするのか。問題を解きながら、この問題をじっくりかみしめて欲しい。

濃度の定義 :

重量モル濃度 m : 溶媒 1Kg 中に m モルの溶質の含まれる溶液の濃度で質量モル濃度というほうがよいらしい。温度や圧力などによる体積変化の補正が必要でないので、溶液の物理化学的研究で広く用いられる。

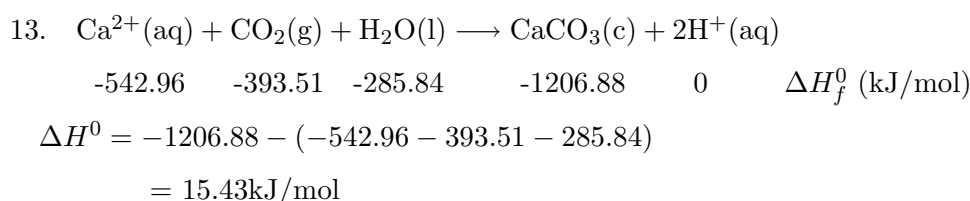
モル濃度 M : 溶液 1dm^3 中に M モルの溶質が含まれる溶液の濃度

$$(a) \Delta H = 3.86 + 1.991 - 3.038 + 1.019 = 3.83\text{kJ}$$

(b) $\frac{\Delta H(m+\Delta m)-\Delta H(m)}{\Delta m}$ の意味：溶液の溶解エンタルピーとはその濃度の溶液の溶質 1 モル 当たりに対して定義される。 Δm は溶液の濃度を変えないくらいに小さな値であるので、いま 仮に 0.01 モルとしてみよう。これは、溶媒 100Kg の重量モル濃度 m の溶液に 1 モルの溶質を 加えたことに相当する。もし、 Δm が 0.001 モルなら溶媒 1 トンの溶液に 1 モルの溶質を加え たことになる。 Δm は無限小であるので、無限大量の溶液に 1 モルの溶質を加えことになる。これが微分熱の意味である。 $\frac{d\Delta H}{dm} = 3.86\text{kJ}: m = 0$

(c) $\frac{d\Delta H}{dm} = 3.32\text{kJ}: m = 1$

この問題より微分熱 $\frac{d\Delta H}{dm}$ と積分熱 ΔH の関係は $\Delta H = \int_0^m (\frac{d\Delta H}{dm}) dm$ となることを理解し て欲しい。



CaCO_3 の分子量:100.09g/mol 密度 $\rho = \frac{1}{100.09} \text{ mol/g}$

$\rho\Delta H^0 = \frac{1}{100.09} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \times 15430 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 154.2 \text{ J/g}: \text{吸熱}$

14. 付録 II より次のそれぞれの反応に対するエンタルピー変化は以下のように計算できる。



$\Delta H^0 = -908.89 - (-912.19) = 3.30 \text{ kJ/mol}: \text{熱の吸収}$



$\Delta H^0 = -908.68 - (-908.89) = 0.21 \text{ kJ/mol}: \text{熱の吸収}$

16. $\text{NaCl}(\text{aq})$ 、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 、 $\text{HCl}(\text{aq})$ は溶液中ではイオン状態で存在するので、

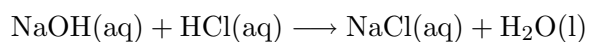
$\Delta H_f^0(\text{NaCl}, \text{aq}) = \Delta H_f^0(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^0(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -407.10 \text{ kJ}$

$\Delta H_f^0(\text{HCl}, \text{aq}) = \Delta H_f^0(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^0(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.44 \text{ kJ}$

$\Delta H_f^0(\text{NaOH}, \text{aq}) = \Delta H_f^0(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^0(\text{OH}^-, \text{aq}) = -469.60 \text{ kJ}$

が成立する。すなわち、 $\Delta H_f^0(\text{NaOH}, \text{aq})$ の値を表に載せるとすれば、 -469.60 kJ である。

このような値を使って、中和反応



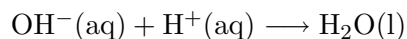
のエンタルピー変化は

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta H_f^0(\text{NaCl, aq}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta H_f^0(\text{NaOH, aq}) - \Delta H_f^0(\text{HCl, aq}) \\ &= -55.90 \text{ kJ}\end{aligned}$$

となる。ところでこの計算は、実際には、

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta H_f^0(\text{OH}^-, \text{aq}) - \Delta H_f^0(\text{H}^+, \text{aq}) \\ &= -285.84 - (-229.94) = -55.90 \text{ kJ}\end{aligned}$$

であることが容易にわかる。これはまさに、



に対するエンタルピー変化である。

18. (a) 計算に必要なデータは次のとおりである。

$$\Delta H_f^0(\text{g}) = -241.83 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$C_p^0(\text{g}) = 33.58 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta T = 75 \text{ K}$$

$$C_p^0(\text{g})\Delta T = 2.52 \text{ kJmol}^{-1}$$

従って、

$$\Delta H_{373.15}(\text{g}) = \Delta H_f^0(\text{g}) + C_p^0(\text{g})\Delta T = -239.31 \text{ kJmol}^{-1}$$

となる。

(b) この場合の与えられたデータは

$$\Delta H_f^0(\text{l}) = -285.84 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$C_p^0(\text{l}) = 75.30 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta T = 75 \text{ K}$$

$$C_p^0(\text{l})\Delta T = 5.65 \text{ kJmol}^{-1}$$

である。100 °Cでの水の蒸発熱を ΔH_v とすれば、

$$\Delta H_{373.15}(\text{g}) = \Delta H_f^0(\text{l}) + C_p^0(\text{l})\Delta T + \Delta H_v$$

である。したがって、

$$\Delta H_v = -239.31 + 285.84 - 5.65 = 40.88 \text{ kJmol}^{-1}$$

と求まる。