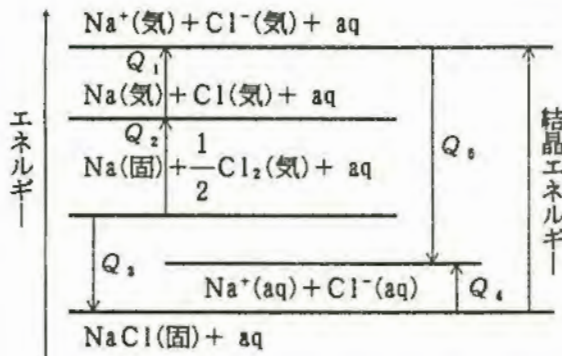


【演習問題1】

- (1) シリンダーを 0°C にすると、平衡は発熱方向へ移動する。つまり、 NO_2 は減り、 N_2O_4 が増える。 ——→ 誤
- (2) 体積を減らすと圧力が上がる。圧力が上がると、平衡は分子数の減る方向に移動する。つまり、 NO_2 が減り、 N_2O_4 が増える。 ——→ 正
- (3) 最初の状態に比べ、高温で低エネルギーだから、分子数の増える吸熱方向、つまり左方向に平衡が移動する。 ——→ 誤
- (4) 25°C のまま、ピストンを 25 ml の目盛まで押した場合と同じである。分子数の減る方向、つまり N_2O_4 を生じる方向に平衡が移動する。 ——→ 誤

(答) (2)

【演習問題 2】



NaとClとaqの存在する系を考え、エネルギー状態の図を書くとわかり易い。最もエネルギーの高い状態は、解離してNa⁺(気)とCl⁻(気)になった状態である。

一般にエネルギーの高い順に、解離したイオン、解離した原子、単体、化合物である。

$$Q_1 = [\text{Naのイオン化エネルギー}] - [\text{Clの電子親和力}]$$

$$Q_2 = [\text{Naの昇華熱}] + \left[\frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{の結合エネルギー} \right]$$

$$Q_3 = \text{NaClの生成熱}$$

$$Q_4 = \text{NaClの溶解熱}$$

$$Q_5 = [\text{Na}^+(\text{気})\text{の水和熱}] + [\text{Cl}^-(\text{気})\text{の水和熱}]$$

求めたいのは、結晶エネルギーであるが、Clの電子親和力が与えられていないので、 Q_1 の値がわからず、 $Q_1 + Q_2 + Q_3$ としては求められない。 $Q_4 + Q_5 = Q_1 + Q_2 + Q_3$ なので $Q_4 + Q_5$ として求める。

$$Q_4 + Q_5 = 0.93 + (96.5 + 89.0) = 186.4 \text{ kcal/mol}$$

(答) 186.4 kcal/mol

【別解】

求めたいのは、

$$\text{NaCl(固)} = \text{Na}^+(\text{気}) + \text{Cl}^-(\text{気}) - Q$$

のQである。

$$\text{NaCl} + \text{aq} = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) - 0.93 \text{ kcal} \dots\dots (7)$$

(7)-(5)-(6)で

$$\text{NaCl(固)} = \text{Na}^+(\text{気}) + \text{Cl}^-(\text{気}) + 186.4 \text{ kcal}$$

(1)から(4)の方程式は用いない。この問題は与えられた情報の取捨選択が難しい。

【演習問題 3】

(1) (a) 図より, $H_2(\text{気}) = 2H(\text{気}) - 104 \text{ kcal}$

(答) 104 kcal

(b) 図より, $\frac{1}{2}O_2(\text{気}) = O(\text{気}) - 59 \text{ kcal}$

O_2 1 mol の結合エネルギーは, $59 \times 2 = 118 \text{ kcal}$

(答) 118 kcal

(c) 図より, $2H(\text{気}) + O(\text{気}) = H_2O(\text{気}) + 221 \text{ kcal}$

水の構造は $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-O-H \end{array}$ なので, この反応熱は O-H 結合 2 mol 分に相当する.

$221 \div 2 = 110.5 \text{ kcal}$

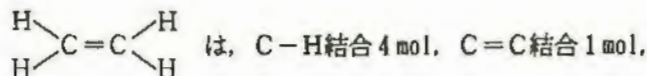
(答) 110.5 kcal

(d) 図より,

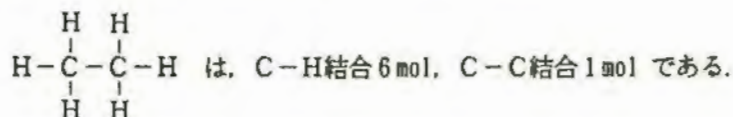
$Q = 221 - (59 + 104) = 58 \text{ kcal}$

(答) 58 kcal

(2) (a) [生成物の結合エネルギーの総和] - [反応物の結合エネルギーの総和] = 反応熱 (Q) である.



H-H は, H-H 結合 1 mol,



生成物の結合エネルギーの総和 = $6 \times 98 + 80 = 668 \text{ kcal/mol}$

反応物の結合エネルギーの総和 = $4 \times 98 + 145 + 104 = 641 \text{ kcal/mol}$

反応熱 = $668 - 641 = 27 \text{ kcal/mol}$

(答) 27 kcal/mol

(b) 反応は発熱方向か乱雑さの増える方向にしか進まない. この反応は 2 種類の分子が結合して 1 つの分子になる方向, つまり乱雑さの減る方向に進んでいるので, 発熱反応と考えられる.

(答) [反応] 発熱反応

[理由] 乱雑さの減る方向に反応が進んでいるから

【演習問題 4】

何度か述べてきたように、反応の進行する方向はエネルギーと乱雑さで決まる。言い換えれば、ある反応系は最終的には必ず熱力学的に安定な状態に到達するということである（これを熱力学的支配という）。ただし、この場合、熱力学的に安定な状態に到達するのに、どれくらいの時間がかかるかは分からない。数分で到達する場合もあるし、何億年もかかる場合もある。反応によっては、位置的に反応の起こり易い方向（反応速度の早い方向）に反応が進み、一時的に準安定な物質を生成する場合もある（これを速度論的支配という）。問題の場合は、熱力学的要因により右方向に反応が進行するが、粉末を混合した固相同士の反応なので、活性化エネルギー、接触面積（分子同士の衝突頻度）などの速度論的要因を考えると、その反応速度は極めて遅くなる。そのため、ほとんどが反応物のまま存在することになる。最終的には、熱力学的に最も安定な物質が生成するが、人間の観察できる有限の時間内では速度論的な要因も考慮して、生成物質を考える必要がある。

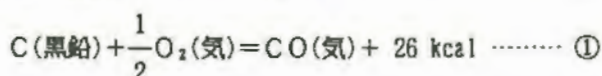
（答） 最終的には、熱力学的に安定な生成物が得られるが、この反応は固相同士の反応のため反応速度が極めて遅く、短時間では生成物が得られない。

【自習問題】

まず,

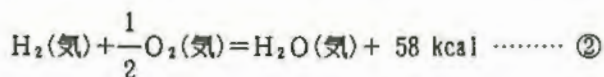
〔生成物の結合エネルギーの和〕 - 〔反応物の結合エネルギーの和〕 = 反応熱
 という公式を思い出しておく。

問1 黒鉛の結合エネルギーを求めるには,



に注目する。COの結合エネルギーは表よりわかっているので、あとはO₂の結合エネルギーがわかれば、公式を使ってC(黒鉛)の結合エネルギーを求めることができる。だから、C(黒鉛)の前にO₂の結合エネルギーを求める必要がある。

O₂の結合エネルギーを求めるには,



に注目する。H₂Oの結合エネルギーは表よりわかっているので、あとはH₂の結合エネルギーがわかれば、公式を使ってO₂の結合エネルギーを求めることができる。だから、O₂の前にH₂の結合エネルギーを求める必要がある。

H₂の結合エネルギーは,



に注目して公式を使うと

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{の結合エネルギー} &= (280 \times 2 - 226 - 22) \div 3 \\ &= 104 \text{ kcal} \end{aligned}$$

②式で公式を使い、この値を代入すると

$$\begin{aligned} \text{O}_2 \text{の結合エネルギー} &= (222 - 104 - 58) \times 2 \\ &= 120 \text{ kcal} \end{aligned}$$

①式で公式を使い、この値を代入すると

$$\begin{aligned} \text{C(黒鉛)の結合エネルギー} &= 257 - 26 - \frac{1}{2} \times 120 \\ &= 171 \text{ kcal} \end{aligned}$$


これは1 mol についての値だから、黒鉛 10 g については

$$171 \times \frac{10}{12} = 142.5 \text{ kcal}$$

(答) 143 kcal

問2 C(黒鉛) + O₂(気) = CO₂(気) + Q kcal

で公式を使うと,


$$\begin{aligned} Q &= [\text{CO}_2 \text{の結合エネルギー}] - [\text{C(黒鉛)の結合エネルギー}] - [\text{O}_2 \text{の結合エネルギー}] \\ &= 384 - 171 - 120 \\ &= 93 \text{ kcal} \end{aligned}$$

これは 1 mol についての値なので、10 g については

$$93 \times \frac{10}{12} = 78 \text{ kcal}$$

(答) 78 kcal