

第4章 章末問題解答の詳細

1. 25°Cの水1 kgをピストン付きの容器に入れ、1気圧を保ったままで1000 kJの熱を加えた。水が外界になす仕事はいくらになるか。ただし、液体の水の体積は無視できるとし、水の定圧モル熱容量を $C_p = 75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、100°C、1気圧における蒸発エンタルピーを $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ として計算せよ。

解答：水1 kgの物質量は、 $n(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g} / 18.0 \text{ g mol}^{-1} = 55.56 \text{ mol}$

この水を100°Cまで上昇させるのに必要な熱は

$$q = nC_p\Delta T = 55.56 \text{ mol} \times 75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (100 - 25) \text{ K} = 313700 \text{ J} = 313.7 \text{ kJ}$$

余分に加えた熱は水の蒸発に消費されるので、蒸発して水蒸気になる水の物質量は、

$$n(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = (1000 \text{ kJ} - 313.7 \text{ kJ}) / (44.06 \text{ kJ mol}^{-1}) = 16.88 \text{ mol}$$

従って、水の蒸発によって増大する体積は水蒸気の体積そのものとなり、外界になす仕事は

$$-W = P\Delta V = PV(\text{H}_2\text{O}, \text{g})RT = 16.88 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K} = 52350 \text{ J} = 52.35 \text{ kJ}$$

2. 体重60 kg、20歳の男性の消費カロリーは1日おおよそ2500 kcal $\approx 10^4$ kJである。

(a) この人物が閉じた系で、消費したカロリーがすべて熱に変わるとすると、1日に何度体温が上昇するか。ただし、人間の定圧熱容量を $C_p = 4.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ とする。

(b) 実際には人間は開放系であり、主に汗や呼吸器からの水の蒸発で熱が損失する。水の蒸発によってのみ熱が失われるとすると、この人物の体温を一定に保つためには1日にどのくらいの水が蒸発しなければならないか。ただし、水の蒸発エンタルピーは体温付近で 2400 kJ kg^{-1} である。

解答：(a) $\Delta T = Q / C_p = 10000 \text{ kJ} / (4.2 \text{ kJ kg}^{-1} \times 60 \text{ kg}) = 40 \text{ K}$

$$(b) \frac{10000 \text{ kJ}}{2400 \text{ kJ kg}^{-1}} = 4.2 \text{ kg}$$

3. 体積膨張率（温度を1 K上げたときに増加する体積の割合）は以下のように定義される。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)$$

25°Cにおける水銀の体積膨張率を $\alpha = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、密度 $\rho = 13.5 \text{ g cm}^{-3}$ 、定圧モル熱容量 $C_p = 27.98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として、1気圧下（101325 Pa）で水銀100 gを25°Cから1°C上昇させたときのエンタルピー変化と内部エネルギー変化を求めよ。ただし、温度変化の幅が小さいので α , ρ , C_p の温度変化は無視できるものとする。

解答：水銀の物質量は $n = 100 \text{ g} / 200.6 \text{ g mol}^{-1} = 0.4985 \text{ mol}$

定圧条件下でのエンタルピー変化は加えた熱に等しいので、

$$\Delta H = nC_p\Delta T = 0.4985 \text{ mol} \times 27.98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1 \text{ K} = 13.95 \text{ J}$$

25°Cにおいてこの水銀が占める体積は、 $V = (100 \text{ g}) / (13.5 \text{ g cm}^{-3}) = 7.407 \text{ cm}^3 = 7.407 \times 10^{-6} \text{ m}^3$

なので、1°C上昇させたときの体積変化は、

$$\Delta V = \alpha V \Delta T = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 7.407 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \times 1 \text{ K} = 1.348 \times 10^{-9} \text{ m}^3$$

従って、系が外界からされた仕事は $w = -P\Delta V = -(101325 \text{ Pa}) \times (1.348 \times 10^{-9} \text{ m}^3) = -1.366 \times 10^{-4} \text{ J}$

内部エネルギー変化は $\Delta U = w + q = -1.366 \times 10^{-4} \text{ J} + 13.95 \text{ J} = 13.95 \text{ J}$

固体や液体では体積変化が小さいため、内部エネルギー変化とエンタルピー変化はほとんど差がないことが分かる。

4. 頑丈な容器に 0°C の単原子理想気体 1 mol を圧力 $P = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ となるように入れ、体積一定のままで温度を上げて 100°C にした。このとき、この理想気体からなる系が (a) 外界からされた仕事 w 、(b) 外界から受け取った熱 q 、および (c) 内部エネルギー変化 ΔU 、(d) エンタルピー変化 ΔH を求めよ。ただし、単原子理想気体の定容モル熱容量（体積一定で 1 mol の物質の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱）は $C_V = 3/2R$ である。

解答：

(a) 体積一定であるので、 $w = 0$ (b) $q = C_V \cdot \Delta T = 3/2 \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (100 \text{ K}) = 1247 \text{ J}$

(c) $\Delta U = w + q = 0 + 1247 = 1247 \text{ J}$ (d) 理想気体では条件に関わりなく $\Delta H = C_p\Delta T = 5/2 \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (100 \text{ K}) = 2079 \text{ J}$

5. ピストン付きの容器に入れた 0°C の単原子理想気体 1 mol を圧力 $P = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ を一定に保ちつつ温度を上げて 100°C にした。このとき、この理想気体からなる系が (a) 外界からされた仕事 w 、(b) 外界から受け取った熱 q 、および (c) 内部エネルギー変化 ΔU 、(d) エンタルピー変化 ΔH を求めよ。ただし、単原子理想気体の定圧モル熱容量（圧力一定で 1 mol の物質の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱）は $C_p = 5/2R$ である。

解答：

(a) $PV = nRT$ より、0°C = 273 K および 100°C = 373 K のときの体積はそれぞれ、

$$V_{273} = (1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}) / (1.00 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$V_{373} = (1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K}) / (1.00 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$\text{従って } \Delta V = 8.314 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{圧力一定であるので、} w = -P\Delta V = -(1.00 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (8.314 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = -831.4 \text{ J}$$

(b) $q = C_p \cdot \Delta T = 5/2 \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (100 \text{ K}) = 2079 \text{ J}$

(c) $\Delta U = w + q = -831.4 + 2079 = 1247 \text{ J}$ (d) 定圧変化なので $\Delta H = q = 2079 \text{ J}$

6. ピストン付きの容器に入れた 0°C の理想気体 1 mol を体積 20 L から温度を一定に保ちつつ 10 L まで圧縮した。この過程で、この理想気体からなる系が外界からされた仕事 w を理想気体の状態方程式から積分を用いて導け。

解答：

$$\begin{aligned} w &= \int_{V_1}^{V_2} -P dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -[nRT]_{V_1}^{V_2} = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= -(1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}) \times \ln \frac{10}{20} = 1573 \text{ J} \end{aligned}$$

7. ピストン付きの容器に入れた単原子理想気体 1 mol を、外界との熱の出入りができない (断熱) 状態で $P_1 = 1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$, $V_1 = 2.24 \text{ L}$ から瞬間的に圧力を $P_2 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ にして体積 V_2 まで膨張させた。

- (a) 系が外界からなされた仕事 w と内部エネルギー変化 ΔU を P_2 , V_1 , V_2 を用いて表せ。
 (b) 理想気体の内部エネルギーは温度にのみ依存することを用いて、気体のモル定積熱容量を C_V 、膨張後の気体の温度を T_2 として内部エネルギー変化 ΔU を C_V と T_1 , T_2 を用いて表せ。
 (c) $C_V = 3/2 RT$ とし、終状態の気体の温度 T_2 および体積 V_2 を求めよ。

解答：(a) 気体は一定の外圧 P_2 に対して膨張するので、系がなされた仕事は $w = -P_2(V_2 - V_1)$

断熱変化であるので、 $\Delta U = q + w = w = -P_2(V_2 - V_1)$

(b) ΔU が温度にのみ依存するということは、どのような過程であっても定容過程で T_1 から T_2 に温度が変化する場合の ΔU と等しくなるということである。定容過程を考えれば、外界からの仕事 $w = 0$ なので、 $\Delta U = q = C_V(T_2 - T_1)$

(c) (a), (b) より、 $\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$

理想気体の状態方程式より $-P_2(V_2 - V_1) = -nRT_2 + \frac{P_2}{P_1} nRT_1 = nR \left(\frac{P_2}{P_1} T_1 - T_2 \right)$

一方、 $C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$ であるので、整理すると

$$T_2 = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{2} + \frac{P_2}{P_1} \right) T_1 = 175 \text{ K}$$

また、体積 $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = 14.5 \text{ L}$

8. エタン、エチレン、アセチレンの燃焼エンタルピーは、それぞれ $-1560 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-1411 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-1300 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。エタン、エチレン、アセチレンの生成エンタルピーを求めよ。

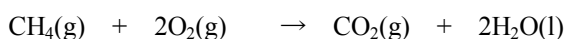
解答：テキストより C(graphite)および H_2 の燃焼熱はそれぞれ $-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるので、

$$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2 \times (-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \times (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1560 \text{ kJ mol}^{-1}) = -84.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2 \times (-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \times (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1411 \text{ kJ mol}^{-1}) = 52.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = 2 \times (-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1300 \text{ kJ mol}^{-1}) = 227.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9. 頑丈なボンベ中で燃焼実験を行えば、定容条件での燃焼熱を実験で求めることができる。 25°C におけるメタンの燃焼



の定容燃焼熱を計算から求めよ。ただし、生成した水は液体とし、体積への寄与は無視できるものとする。

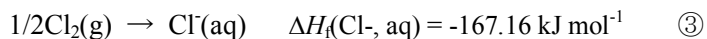
解答：本文中より、定圧条件下でのメタンの燃焼エンタルピーは、 $\Delta H = -890.32 \text{ kJ mol}^{-1}$

この反応が起こる前はメタン 1 mol に対して酸素 2 mol があるので、全体では 3 mol の気体が存在するが、反応後は二酸化炭素 1 mol のみが気体として存在することになるので、気体の物質変化は $\Delta n = -2 \text{ mol}$ である。従って、定容燃焼熱は

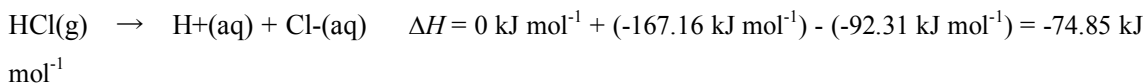
$$-\Delta U = -\{\Delta H - \Delta(PV)\} = -(\Delta H - \Delta n \cdot RT) = -(-890.32 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 2 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 8.953 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 895.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

10. 標準圧力下における塩化水素の溶解熱を求めよ。

解答：巻末の附表より、塩化水素、水素イオン(aq)、塩化物イオン(aq)の標準生成エンタルピーは

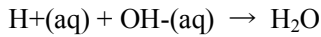


従って、HCl の標準溶解エンタルピーは $\textcircled{2} + \textcircled{3} - \textcircled{1}$



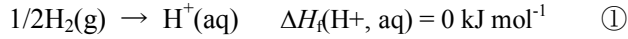
11. 希塩酸と薄い水酸化ナトリウム水溶液の中和反応熱、および固体水酸化ナトリウムと希塩酸の反応熱を求めよ。

解答：水溶液同士の反応では、Cl⁻とNa⁺は反応の前後で変化していないので、

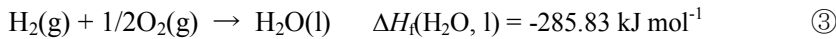


の反応のみを考えればよい。

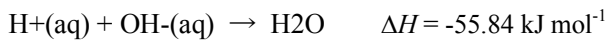
定義より



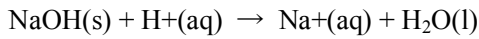
巻末の表より



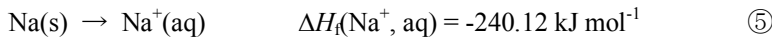
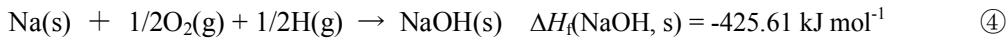
従って、③-①-②



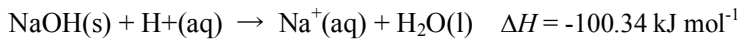
NaOH(s)から出発する場合は、Cl⁻についてはのみは反応の前後で状態が変化しないので、



の反応を考えればよい。



より、③-①-④+⑤



12. 実在のCO₂の定圧モル熱容量は、理想気体とは異なり温度に対して一定ではなく、以下の式で近似される。

$$C_p / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} = 19.80 + 7.344 \times 10^{-2} T - 5.602 \times 10^{-5} T^2$$

この式を用いて二酸化炭素を0°Cから80°Cまで温度を上昇させたときのモルエンタルピー変化を計算せよ。

解答：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = 19.8 + 7.344 \times 10^{-2} T - 5.602 \times 10^{-5} T^2$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \left[19.8T + \frac{7.344 \times 10^{-2}}{2} T^2 - \frac{5.602 \times 10^{-5}}{3} T^3 \right]_{273\text{K}}^{353\text{K}} = 2982 \text{ J}$$

13. 問題6の圧縮過程を100分割して考えてみる。(a) 体積20Lにおける圧力 P_{20} を求めよ。(b) 体積10Lにおける圧力 P_{10} を求めよ。(c) 体積を20Lから10Lまで0.1Lずつ100回に分けて圧縮したときのそれぞれの体積における圧力を表計算ソフトを用いて計算せよ。(d) 100分割したそれぞれの圧縮過程で、計算した圧力で一定のまま体積を0.1L減少させたと

考えて、それぞれについて $P\Delta V$ を求め、さらに 100 回の合計 $\sum P\Delta V$ を求めよ。得られた値と問題 3 で求めた仕事 w を比較せよ。

解答 : $PV = nRT$

$$P_{20} = 1.135 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{10} = 5.674 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\sum P\Delta V = 1580 \text{ J (体積の単位換算に注意)}$$

積分から得られた正しい結果と近似的に一致 (誤差率 0.417%)。尚、1000 分割では

$$\sum P\Delta V = 1575 \text{ J となり、理論値との誤差は 0.091\%}$$

14. 水 36 g を 1 気圧下で -50°C から 150°C まで温度を上昇させたときのエンタルピー変化を求めよ。ただし、氷、液体の水、水蒸気の定圧モル熱容量はそれぞれ $37.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $33.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、モル融解エンタルピーを 6.00 kJ mol^{-1} , モル蒸発エンタルピーを 40.6 kJ mol^{-1} として計算せよ。

解答 : 水 36 g = 2 mol

$$\Delta H = (37.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 50 \text{ K} + 6.00 \times 1000 \text{ J mol}^{-1} + 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 100 + 40.6 \times 1000 \text{ J mol}^{-1} + 33.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 50) \times 2 \text{ mol} = 1.15 \times 10^5 \text{ J} = 115 \text{ kJ}$$

15. オクタン 1 mol を燃料として用いたときのガソリンエンジンのなす仕事を求めよ。ただし、オクタン (液) の蒸発エンタルピーを 35 kJ mol^{-1} とし、また、エンジンの熱効率を標準圧力下におけるオクタンの燃焼熱に対して 30%、オクタンはエンジン内で気化して燃焼するものとせよ。

解答 : 巻末のオクタン (液) の生成エンタルピーより、気体のオクタンの生成エンタルピーは、 $-249.9 + 35 = 214.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

オクタン (気) の燃焼熱は、

$$\Delta_c H(\text{octane, g}) = 8\Delta_f H(\text{CO}_2, \text{g}) + 9\Delta_f H(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta_f H(\text{octane, g})$$
$$= 8 \times (-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 9 \times (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-214.9 \text{ kJ mol}^{-1}) = -5504.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{このうちの 30\% が仕事に変換されるので、} -w = -(-5504.9) \times 0.3 = 1651.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

16. 圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の下で 0°C の氷 1 mol が溶けてすべて液体の水 (0°C) になったとき

の内部エネルギー変化を求めよ。ただし、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における水の融解エンタルピーを 6.01 kJ mol^{-1} 、 0°C の氷と水の密度をそれぞれ 0.9168 g cm^{-3} および 0.9998 g cm^{-3} として計算せよ。

解答：水 $1 \text{ mol} = 18.02 \text{ g}$

融解に伴う体積変化 $\Delta V = 18.02 \text{ g} / 0.9998 \text{ g cm}^{-3} - 18.02 \text{ g} / 0.9168 \text{ g cm}^{-3} = -1.632 \text{ cm}^3$

定圧変化では $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ なので、

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 6.01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} - (1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (-1.632 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 6010 \text{ J mol}^{-1} = 6.01 \text{ kJ}$$

17. 圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の下で 100°C の水 1 mol がすべて水蒸気 (100°C) になったときの内部エネルギー変化を求めよ。ただし、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における水の蒸発エンタルピーを $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 100°C の水の密度を 0.9584 g cm^{-3} とし、水蒸気は理想気体と近似して計算せよ。

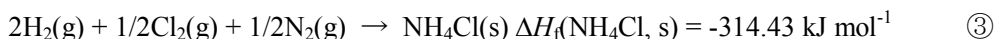
解答：水蒸気の体積 $V_{\text{vap}} = nRT/P = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 373.15 \text{ K} / 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 3.062 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

蒸発に伴う体積変化 $\Delta V = 3.062 \times 10^{-2} \text{ m}^3 - 18.02 \text{ g} / 0.9584 \text{ g cm}^{-3} \times 10^{-6} = 3.061 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 40.66 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} - (1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (3.061 \times 10^{-2} \text{ m}^3) = 37560 \text{ J mol}^{-1} = 37.56 \text{ kJ}$$

18. 塩化水素とアンモニアの気相反応によって塩化アンモニウムが生じる反応の標準反応エンタルピーと、希塩酸と希アンモニア水の反応によって塩化アンモニウム水溶液ができる反応の標準反応エンタルピーをそれぞれ求めよ。

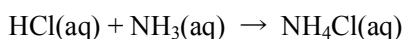
解答： HCl(g) 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ の標準生成エンタルピーはそれぞれ



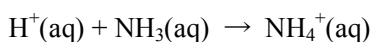
なので、気相反応では $\textcircled{3} - \textcircled{1} - \textcircled{2}$



また、液相反応は



であるが、 HCl(aq) は $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ と、 $\text{NH}_4\text{Cl(aq)}$ は $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ と同じであるので、

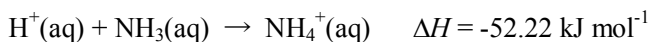


を考えればよい。

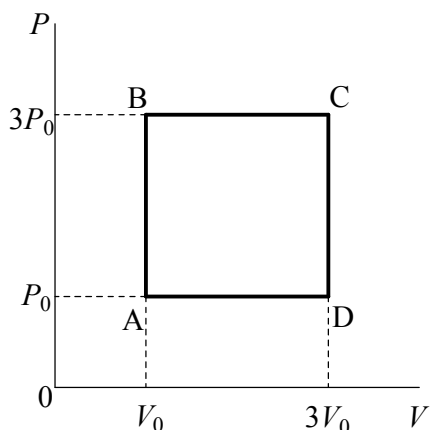
巻末表より



従って⑥-④-⑤



19.



単原子理想気体 1 mol を右の図の状態 $A(V_0, P_0)$ から B, C, D を経て A に戻すサイクルを考える。

(a) A の温度を T_0 とすると、 B, C, D の温度はそれぞれどう表されるか。

(b) $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow D, D \rightarrow A$ の各過程において系が外界から加えられた熱量を求めよ。(問題 4, 5 参照)

(c) このサイクルが一周したときに、系が外部へなす全仕事を求めよ。

解答：

(a) $T = PV/nR$ より、 $T_B = 3T_0, T_C = 9T_0, T_D = 3T_0$

(b) 問題 1, 2 より、単原子理想気体の定容モル熱容量は $C_V = 3/2R$ 、定圧モル熱容量は $C_P = 5/2R$ であるので、

$$A \rightarrow B : q = C_V(T_B - T_0) = 2T_0 C_V = 3RT_0$$

$$B \rightarrow C : q = C_P(T_C - T_B) = 6T_0 C_P = 15RT_0$$

$$C \rightarrow D : q = C_V(T_D - T_C) = -6T_0 C_V = -9RT_0$$

$$D \rightarrow A : q = C_P(T_0 - T_D) = -2T_0 C_P = -5RT_0$$

(c) 系が”外部になす仕事”は $-W$ なので、3.2 節にあるように、 $A B C D$ で囲まれた部分の面積に等しい。従って、 $-W = (3V_0 - V_0)(3P_0 - P_0) = 4P_0V_0 = 4RT_0$

20. (a) 巻末表のメタンの $\Delta_f H$ の値を用いて C-H 結合の平均結合エンタルピー（結合を切断するのに必要なエンタルピー）を求めよ。

(b) C-H 結合のエンタルピーを一定として、エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンの炭

素-炭素結合のエンタルピーを求めて比較せよ。

解答：(a)

$$\Delta_f H(\text{CH}_4) = -74.81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{C}) = 716.68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{H}) = 217.97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{より、CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H} \quad \Delta_r H = 1663.37 \text{ kJ mol}^{-1}$$

CH₄ は 4 本の C-H 結合から成っているので、結合 1 本あたりでは $\Delta H(\text{C-H}) = 415.84 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b)

$$\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6) = -84.68 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{より、} \Delta H(\text{C-C}) = 330.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_4) = 52.26 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{より、} \Delta H(\text{C=C}) = 589.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2) = 226.73 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{より、} \Delta H(\text{C}\equiv\text{C}) = 810.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_6) = 49.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{より、} \Delta H(\text{C-C, benzene}) = 510.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

21. 重合反応によって原料から高分子が生成するときのエンタルピー変化を重合エンタルピーと言う。スチレン $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ を重合してポリスチレンを生成する反応における重合エンタルピーは、25°C、1 気圧において $-73.39 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。25°C で 1 kg のスチレンを重合させたときに温度を 25°C を超えないようにするのに必要な 15°C の冷却水の最小質量を求めよ。ただし、水の熱容量は $75.291 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とせよ。

解答：スチレンの分子量 104.15 なので、 $1 \text{ kg} = 9.6014 \text{ mol}$

$$\text{発熱量は } -\Delta H = 73.39 \text{ kJ mol}^{-1} \times 9.6014 \text{ mol} = 704.65 \text{ kJ}$$

$$\text{水の熱容量は } 75.291 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 4.1792 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

また、冷却水は 10 K までの温度上昇が許されるので、1 kg の水で 41.792 kJ を吸収できる。

従って必要な水の量は 16.86 kg