

## 第6章 章末問題 詳細解答

6.1 窒素分子1個あたりの排除体積とその半径はいくらか。

【解答】表6.1より窒素 $N_2$ のモル体積を表すファン・デル・ワールズ定数は $b = 3.86 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ なので、分子1個あたりの排除体積 $v$ は、

$$v = \frac{b}{N_A} = \frac{3.86 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6.41 \times 10^{-29} \text{ m}^3 = 64.1 \text{ \AA}^3$$

と計算できる。その半径 $R$ は、 $v = 4\pi R^3/3$ より、次のようになる。

$$R = \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3 \times 64.1 \text{ \AA}^3}{4 \times 3.14}\right)^{1/3} = 2.48 \text{ \AA}$$

答 64.1  $\text{\AA}^3$ , 2.48  $\text{\AA}$

6.2 窒素分子を直径1cmの球とみなしたとき、25°C、1barの大気分子間距離の平均値は、およそ何cmに相当するか。

【解答】25°C、1barの気体のモル体積 $\bar{V}$ は24.8Lである(例題6.1)。

分子1個あたりに割り当てられる空間の体積 $V$ は、これをアボガドロ定数 $N_A$ で割って、

$$V = \frac{\bar{V}}{N_A} = \frac{24.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.12 \times 10^{-26} \text{ m}^3 = 4.12 \times 10^4 \text{ \AA}^3$$

と計算できる。モル体積 $\bar{V}$ を分子1個に1つずつの立方体の部屋に区切ってみたとすると、その小さな立方体の一辺の長さ $a$ は、 $V$ の三乗根をとって、

$$a = V^{1/3} = (4.12 \times 10^{-26} \text{ m}^3)^{1/3} = 1.60 \times 10^{-8} \text{ m} = 160 \text{ \AA}$$

となる。これがすぐとなりにある分子との間の平均的な距離である

と考えると、問題 6-A 1 から窒素分子の排除体積の半径が約  $2.5 \text{ \AA}$  なので、直径が約  $5 \text{ \AA}$  であるとしてその比を計算すると、 $160 \text{ \AA} / 5 \text{ \AA} = 32$  となって分子の直径の約 32 倍の場所にとりよりの分子は平均して存在することになる。

答 およそ 30 cm

6.3 ヘリウムの圧縮因子は圧力にほぼ比例して増加する（図 6.4(a)参照）。温度が上昇するとその傾きはどのように変化するか。

【解答】絶対温度  $T$  に反比例して小さくなる。 ファン・デル・ワールスの状態方程式で分子間引力をゼロ ( $a = 0$ ) とした場合の圧縮因子

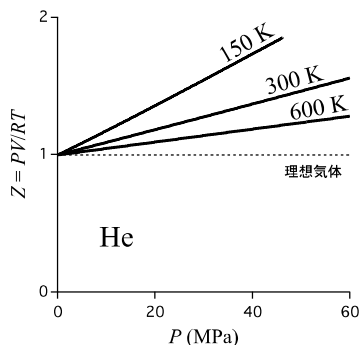
の式(6-8)によれば、

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{RT}P \quad (6-8)$$

であり、その傾きは  $b/RT$  のように変化する。

したがって、絶対温度  $T$  が 2 倍になれば、グ

ラフの傾きは 1/2 になる。ヘリウムに限らず、分子自身の体積が無視できなくなる高压の極限で圧縮因子は右上がりの直線を描くが、その傾きは温度が高くなるほど緩やかになる（図 6.3b 二酸化炭素の場合を参照せよ）。



6.4 25 °C における水の標準蒸発エンタルピーは  $\Delta_{\text{vap}}H = 44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。100 °C における水の蒸発エンタルピーを計算せよ。ただし、水の比熱を  $C_p = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、水蒸気の比熱を  $C_p = 33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とせよ。

【解答】標準蒸発エンタルピーは 25 °C の水蒸気と水のエンタルピーの差だが、計算するのは 100 °C の水蒸気と水のエンタルピーの差である。式で書くと、

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{vap}}H(100^\circ\text{C}) &= \{\Delta H(100^\circ\text{Cの水蒸気})\} - \{\Delta H(100^\circ\text{Cの水})\} \\
&= \{\Delta H(25^\circ\text{Cの水蒸気}) + \Delta H(\text{水蒸気を } 25 \text{ から } 100^\circ\text{Cに温める熱量})\} \\
&\quad - \{\Delta H(25^\circ\text{Cの水}) + \Delta H(\text{水を } 25 \text{ から } 100^\circ\text{Cに温める熱量})\} \\
&= \{\Delta H(25^\circ\text{Cの水蒸気}) - \Delta H(25^\circ\text{Cの水})\} \\
&\quad + \Delta H(\text{水蒸気を } 25 \text{ から } 100^\circ\text{Cに温める熱量}) \\
&\quad - \Delta H(\text{水を } 25 \text{ から } 100^\circ\text{Cに温める熱量})
\end{aligned}$$

なので、標準蒸発エンタルピーに 25°C から 100°C に加熱するための熱量の差を加えればよい。

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{vap}}H(100^\circ\text{C}) &= \Delta_{\text{vap}}H(25^\circ\text{C}) + \int_{25^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} C_p(\text{水蒸気}) dT - \int_{25^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} C_p(\text{水}) dT \\
&= \Delta_{\text{vap}}H + [C_p(\text{水蒸気}) - C_p(\text{水})]\Delta T \\
&= 44.0 \text{ kJ mol}^{-1} + (33 - 75) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (100 - 25) \text{ K} \\
&= (44.0 + 2.475 - 5.625) \text{ kJ mol}^{-1} = 40.9 \text{ kJ mol}^{-1}.
\end{aligned}$$

答 40.9 kJ mol<sup>-1</sup>

6.5 910 hPa の台風が来ているとき、海岸でお湯を沸かすと何度で沸騰すると予想されるか。

【解答】台風の気圧は海拔 0 m の値で表示される。また、水は 1 気圧 = 1013 hPa において 100°C で沸騰するのでこれを基準にとる。蒸気圧曲線上で圧力と沸点の関係を表すクラウジウス-クラペイロンの式(6-14)を  $T_2$  について解くと、

$$T_2 = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{P_2}{P_1} \right]^{-1}$$

と書ける。 $T_1 = (100 + 273.15) \text{ K}$ ,  $P_1 = 1013 \text{ hPa}$ , 100°C の蒸発エンタルピーを問題 6-A 4 の結果より  $40.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  として、 $P_2 = 910 \text{ hPa}$  の沸点  $T_2$  を計算する。

$$T_2 = \left[ \frac{1}{(100 + 273.15) \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{40.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{910 \text{ hPa}}{1013 \text{ hPa}} \right]^{-1} = 370.14 \text{ K}$$

したがって、910 hPa での沸点は  $370.14 - 273.15 = 97.0^\circ\text{C}$  に下がる。

答 97.0°C

6.6 0°Cにおける水の密度は  $0.9998 \text{ g cm}^{-3}$ 、氷の密度は  $0.9168 \text{ g cm}^{-3}$  であり、水の融解エンタルピーは  $\Delta_{\text{fus}}H = 6.010 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

$P-T$ 相図における融解曲線の傾きを計算せよ。0°C, 1 bar の氷にさらに 20 bar の圧力を加えると融点は何度下がるか。

【解答】氷が水に融解する際の体積変化  $\Delta V$  は、分子量を  $M$  として 1 mol あたり

$$\Delta V = \frac{M}{\rho_{\text{水}}} - \frac{M}{\rho_{\text{氷}}} = \frac{18.016 \text{ g mol}^{-1}}{0.9998 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{18.016 \text{ g mol}^{-1}}{0.9168 \text{ g cm}^{-3}} = -1.631 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

と計算され、氷のモル体積  $19.65 \text{ cm}^3$  は 8.3%減少して水  $18.02 \text{ cm}^3$  となる。融点  $T_m = 273.15 \text{ K}$  における融解曲線の傾きは、クラペイロンの式(6-10)より、

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{T_m} &= \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m \Delta V} = \frac{6.010 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K} \times (-1.631 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3}} \\ &= -1.35 \times 10^7 \text{ Pa K}^{-1} = -135 \text{ bar K}^{-1} \end{aligned}$$

と求められる。傾き一定の範囲で、圧力変化  $\Delta P$  に対する融点の変化  $\Delta T$  は、

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{T_m}} = \frac{20 \text{ bar}}{-135 \text{ bar K}^{-1}} = -0.148 \text{ K}$$

となり、20 bar の圧力で融点はごくわずかに  $0.15^\circ\text{C}$  ほど下がる。

答  $0.15^\circ\text{C}$

6.7 水素  $\text{H}_2$  の解離定数  $K_p = P_{\text{H}}^2 / P_{\text{H}_2}$  が各温度において表のように得られた。解離反応  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$  のモル標準ギブズエネルギー  $\Delta_r G^\ominus$  を求めよ。」

温度 (°C)	解離定数 (bar)
25	$1.6 \times 10^{-71}$
500	$1.2 \times 10^{-23}$
1000	$5.1 \times 10^{-14}$
1500	$1.5 \times 10^{-7}$
2000	$3.7 \times 10^{-5}$
3000	$3.8 \times 10^{-1}$

【解答】解離平衡  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$  では平衡定数  $K$  と圧平衡定数  $K_p$  の間に

$KP^\ominus = K_p$  の関係があるので、式(6-18)より次式が成り立つ。

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} + (\text{定数}).$$

したがって、図 6.12 のように解離定数の対数  $\ln K_p$  を絶対温度の逆数  $1/T$  に対してプロットし、その傾きの大きさに気体定数  $R$  をかけるこ

とによってモル標準ギブズエネルギー  $\Delta_r G^\ominus$  を求めることができる。

図 6.12 のプロットを直線で近似すると、その結果は、

$\ln K_p = 13.6 - 5.26 \times 10^4 / T$  と求められるので、

$$\Delta_r G^\ominus = 5.26 \times 10^4 \text{ K} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 437 \text{ kJ mol}^{-1}$$

が水素の解離反応のモル標準ギブズエネルギーとなる。

答 437 kJ mol<sup>-1</sup>

6.8 次の(a)~(c)の水溶液の 25°C における pH を小数点第 1 位まで計算せよ。アンモニアの解離定数を  $K_b = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  として近似

するとよい。また、溶液の体積には加成性があるものとする。

(a)  $0.20 \text{ mol L}^{-1}$  のアンモニア水溶液 250 mL に、水を加えて 1.0 L とした。

(b)  $0.20 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸 50 mL に、 $0.20 \text{ mol L}^{-1}$  の塩化アンモニウム水溶液 150 mL を加えた。

(c)  $0.30 \text{ mol L}^{-1}$  のアンモニア水溶液 100 mL に、 $0.30 \text{ mol L}^{-1}$  の塩化アンモニウム水溶液 200 mL を加えた。

【解答】

- (a) アンモニアは弱塩基なので式(6-21)より, pH を次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log K_w + \frac{1}{2} \log(cK_b) \\ &= -\log(1.0 \times 10^{-14}) + \frac{1}{2} \log\left(0.20 \times \frac{250}{1000} \times 2.0 \times 10^{-5}\right) \\ &= 14.0 + 0.5 \log 10^{-6} = 14.0 - 3.0 = 11.0 \end{aligned}$$

- (b) 塩化アンモニウムは水溶液中で電離するが, 水素イオン濃度への影響は無視できる。塩酸を4倍に希釈したことと同等なので, pH は次の通り。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log\left(0.20 \times \frac{50}{50 + 150}\right) = -\log(5.0 \times 10^{-2}) \\ &= 2.0 - \log 5.0 = 2.0 - 0.7 = 1.3 \end{aligned}$$

- (c) 弱塩基と共役酸の組み合わせで緩衝溶液となる。 $\text{NH}_4^+$ を酸とみると,

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3]K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

の関係がある。また,  $c_a = [\text{NH}_4^+]$ ,  $c_b = [\text{NH}_3]$ なので, 式(6-23)より,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log K_a + \log \frac{c_b}{c_a} = -\log \frac{K_w}{K_b} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \\ &= -\log \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}} + \log \frac{0.30 \times 100/300}{0.30 \times 200/300} \\ &= 14.0 - 5.0 + \log 2.0 - \log 2.0 = 9.0 \end{aligned}$$

答 (a) 11.0 (b) 1.3 (c) 9.0

<別解>

- (c) 水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を直接計算して pH を求める。

$$c_b = [\text{NH}_3] = \frac{0.30 \times 100}{300} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad c_a = [\text{NH}_4^+] = \frac{0.30 \times 200}{300} = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+]K_w}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}$$

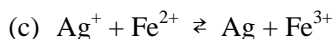
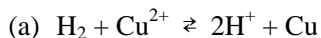
これより、水素イオン濃度は、

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{NH}_4^+]K_w}{[\text{NH}_3]K_b} = \frac{0.20 \times 1.0 \times 10^{-14}}{0.10 \times 2.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

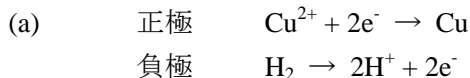
であるから、pHは、

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.0 \times 10^{-9}) = 9.0$$

6.9 次の(a)~(c)の反応を2つの半反応に分けて書き、25°Cにおける標準電池電位 $\Delta E^\circ$ および標準ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ$ を求めよ。

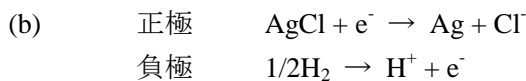


【解答】表 6.6 および式(6-25), (6-26)を用いる。



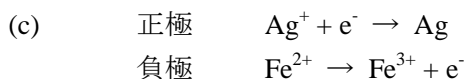
$$\Delta E^\circ = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = 0.3419 - 0.0000 = 0.3419 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.3419 \text{ V} = -65.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta E^\circ = 0.22233 - 0.0000 = 0.22233 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.22233 \text{ V} = -21.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta E^\circ = 0.7996 - 0.771 = 0.0286 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.0286 \text{ V} = -2.76 \text{ kJ mol}^{-1}$$

答 (a) 0.342 V, -65.9 kJ mol<sup>-1</sup> (b) 0.222 V, -21.5 kJ mol<sup>-1</sup> (c) 0.029 V,  
-2.8 kJ mol<sup>-1</sup>

6.10 シクロヘキサンとメチルシクロペンタンの平衡反応 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (g) ⇌ C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CH<sub>3</sub> (g) について温度を変えて平衡定数を測定し、  
 $\ln K_p = 4.814 - 2059/T$  の関係を得た。この反応の 1000 K における  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  を計算せよ。

【解答】 化学平衡の式(6-18)に  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  を考慮すると、

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\frac{2059}{T} + 4.814 = \ln K_p$$

とみることができる。この反応では反応前後で気体の物質量が変化しないことから、 $K = K_p$  であることを用いた。温度依存性について恒等式とみると、

$$-\frac{\Delta H^\circ}{RT} = -\frac{2059}{T}, \quad \frac{\Delta S^\circ}{R} = 4.814$$

の関係が導かれる。これより、 $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  を計算すると次のようになる。

$$\Delta H^\circ = 2059R = 2059 \text{ K} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 17.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 4.814R = 4.814 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 40.02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 17.12 \text{ kJ mol}^{-1} - 1000 \text{ K} \times 40.02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -22.90 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

答  $\Delta H^\circ = 17.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = 40.02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ = -22.90 \text{ kJ mol}^{-1}$