

H30 年度 基礎化学 講義資料 5 練習問題解答例

スライド 11 練習問題 1

H の定義は $H = U = pV$ であるので、理想気体分子の運動エネルギーの総和である内部エネルギーと理想気体が外界にする仕事の和である。熱として観察される。

S は分子集団の運動の乱雑さを意味している。 S は分子の数と 1 分子の占有体積の自然対数地にそれぞれ比例する。

スライド 11 練習問題 2

$$G = mgh$$

である。

確認のために簡単な計算をする。室温 300 K、1 辺 10.0 m の立方体の空間にリンゴ 1 個がある状況で G を考える。リンゴの質量 $m = 200$ g, $h = 10.0$ m として計算すると、 G は以下のようなになる。

$$\begin{aligned} G &= mgh - T \times Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) \\ &= 0.20 \text{ kg} \times 9.80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 10.0 \text{ m} - 300 \times 1.38 \times 10^{-23} \ln\left(\frac{1000}{1}\right) \\ &= 19.6 - 2.86 \times 10^{-20} = 19.6 \text{ J} \end{aligned}$$

リンゴが 1 個しかない状況では乱雑さのエネルギー（乱雑さに使われてしまうエネルギー）は無視できることが分かった。

スライド 11 練習問題 3

分子間で作用する引力相互の考え方だけでは気体の状態が安定であることは説明できない。

固体は分子や原子が互いに引力相互作用で引き合っている状態であるので、ポテンシャルエネルギーの低いところにあるため、固体について説明できる。液体は分子が互いに引力相互作用しつつお互いの周りを動いているので、固体の状態に近いので説明が可能である。気体では分子がお互いに遠く離れているので、引力相互の考え方だけでは安定状態であることは説明できない。

スライド 20 練習問題 4

問 1

変化量は変化後から変化前を引いた差であるので、

$$\begin{aligned}\Delta H &= (\Delta H_r^{\text{CO}_2} + 2 \times \Delta H_r^{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_r^{\text{CH}_4} + 2 \times \Delta H_r^{\text{O}_2}) \\ &= (-393.53 - 2 \times 285.83) - (-74.87 - 2 \times 0) \\ &= -890.32 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\Delta H < 0$ なので、減少した分ポテンシャルエネルギーが外界に熱として放出される。
したがって、発熱反応である

問 2

ΔH と同様には変化後から変化前を引いて変化量を求める。

$$\begin{aligned}\Delta S &= (\Delta S_m^{\text{CO}_2} + 2 \times \Delta S_m^{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta S_m^{\text{CH}_4} + 2 \times \Delta S_m^{\text{O}_2}) \\ &= (213.63 + 2 \times 69.91) - (186.14 + 2 \times 205.13) \\ &= -242.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

エントロピーは減少する（反応前はすべて気体の3分子で、反応後は気体1分子と液体2分子になるため。液体よりも気体の方がエントロピーが大きいことに注意）。単位の桁が ΔH と異なることに注意する。

問 3

定義に従って計算する。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

求めた値を代入して

$$\begin{aligned}\Delta G &= -890.32 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-242.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -817.92 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \\ \Delta G < 0 &\text{が確認された。}\end{aligned}$$

スライド 21 練習問題 5

問 1

変化量は変化後から変化前を引いた差であるので、

$$\begin{aligned}\Delta H &= (6 \times \Delta H_r^{\text{CO}_2} + 6 \times \Delta H_r^{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_r^{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6 \times \Delta H_r^{\text{O}_2}) \\ &= (-6 \times 393.53 - 6 \times 285.83) - (-1274.5 - 6 \times 0) \\ &= -2801.66 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\Delta H < 0$ なので、減少した分ポテンシャルエネルギーが外界に熱として放出される。
したがって、発熱反応である。

問 2

ΔH と同様には変化後から変化前を引いて変化量を求める。

$$\begin{aligned}\Delta S &= (6 \times \Delta S_m^{\text{CO}_2} + 6 \times \Delta S_m^{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta S_m^{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6 \times \Delta S_m^{\text{O}_2}) \\ &= (6 \times 213.63 + 6 \times 69.91) - (210.3 - 6 \times 205.13) \\ &= 260.16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

エントロピーは増加する。単位の桁が ΔH と異なることに注意する。

問3

定義に従って計算する。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

求めた値を代入して

$$\Delta G = -2801.66 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times 260.16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -2879.19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

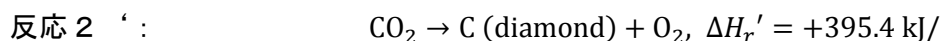
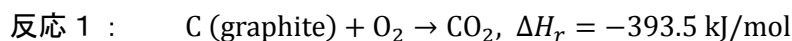
スライド 22 練習問題 6

問1

反応1、2ともに $\Delta H_r < 0$ でポテンシャルエネルギーが減少しており、その減少分を外界に放出しているので、発熱反応である。

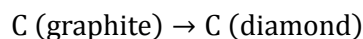
問2

上記の反応式より、以下の反応式が書ける。



mol

足し合わせると、



となる。

エンタルピー変化 ΔH は

$$\Delta H = -393.5 \text{ kJ/mol} + 395.4 \text{ kJ/mol} = +1.9 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta H > 0$ なので吸熱反応である。ダイヤモンドを合成するために炭素原子間のポテンシャルエネルギーを増加させる必要があり、そのために外界から熱を取り入れる必要がある。

問3

エントロピー変化 ΔS を求めてから ΔG_r を求める。

ΔS は変化後から変化前を差し引いて求める。

$$\Delta S = S_m^{\text{diamond}} - S_m^{\text{graphite}} = 2.40 - 5.70 = -3.3 \text{ J/(mol K)}$$

ダイヤモンドになることで結晶状態（秩序状態）になることから、エントロピーが減少している。

ΔG_r を求めると

$$\Delta G_r = \Delta H - T\Delta S = +1.9 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \times (-3.3 \text{ J/(mol K)}) = +2.9 \text{ kJ/mol}$$

このことは、標準状態ではダイヤモンドは合成できないことを意味している。

注目 高温高压でダイヤモンドを合成する意味は、①吸熱反応なので高温にして熱を与える、②圧力をかけて炭素の粉を圧縮して結晶がしやすい状態にする、とい

う意味がある。

スライド 40 練習問題 7

問 1

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ について：温度変化のときの Gibbs 自由エネルギーの変化の割合は分子集団の乱雑さ S にマイナスをつけた値に等しい。

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ について：圧力変化のときの Gibbs 自由エネルギーの変化の割合は分子集団の体積に等しい。

問 2

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ について：

左辺の単位 $J \cdot K^{-1}$

右辺の単位 $S = Nk_B \ln \frac{V}{N}$ なので、 $\text{個} \times J \cdot K^{-1} \cdot \text{個}^{-1} = J \cdot K^{-1}$ 個に相当する SI 単位は定義されていない。対数の値は無次元数（分数の単位で分子と分母の単位が同じで消去されている）である。

よって、両辺の単位が等しいことが示された。

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ について：

左辺の単位 $J \cdot \text{Pa}^{-1} = \frac{J}{\text{Pa}} = \frac{N \times m}{\frac{N}{m^2}} = m^3$

右辺の単位 m^3

よって、両辺の単位が等しいことが示された。