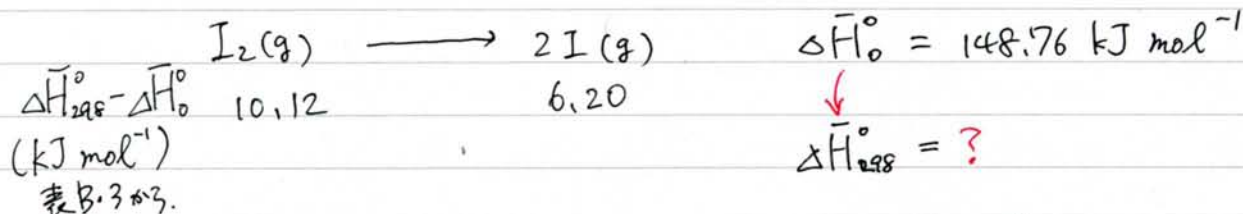


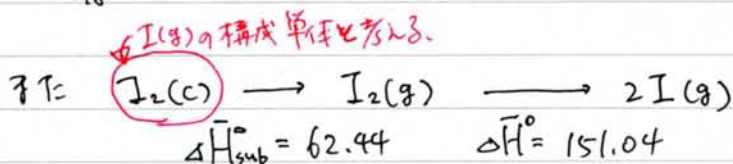
章末問題

3.50



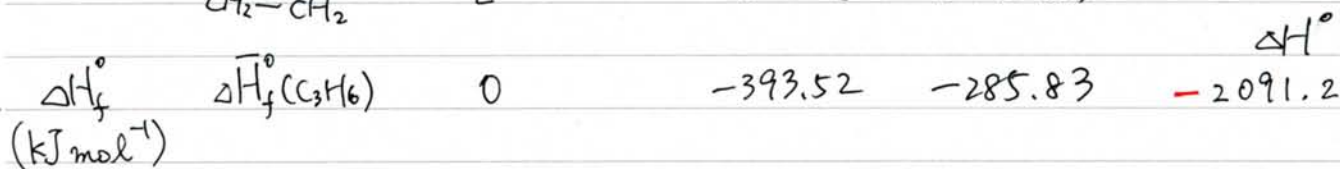
$$\Delta \bar{H}_{298}^{\circ} - \Delta \bar{H}_0^{\circ} = 2 \times 6.20 - 10.12 = 2.28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{298}^{\circ} = \Delta \bar{H}_0^{\circ} + 2.28 = 148.76 + 2.28 = 151.04 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta \bar{H}_{f, 298}^{\circ} = \frac{1}{2} (62.44 + 151.04) = 106.72 \text{ kJ mol}^{-1}$$

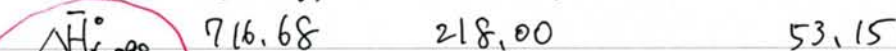
3.51.



$$\Delta \bar{H}^{\circ} = 3 \Delta \bar{H}_f^{\circ}(\text{CO}_2) + 3 \Delta \bar{H}_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta \bar{H}_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6) - \frac{9}{2} \Delta \bar{H}_f^{\circ}(\text{O}_2)$$

$$-2091.2 = 3 \times (-393.52) + 3 \times (-285.83) - \Delta \bar{H}_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6) - 0$$

$$\Delta \bar{H}_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6) = 53.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$



(kJ mol⁻¹)

$$\Delta \bar{H} = 53.15 - 3 \times (716.68) - 6 \times (218.00) = -3404.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

定義では $\Delta \bar{H}_{f, 0}^{\circ}$ を用いるべきだが、 C_3H_6 の温度依存性が不明なので、

近似としてこのようにして求めている。

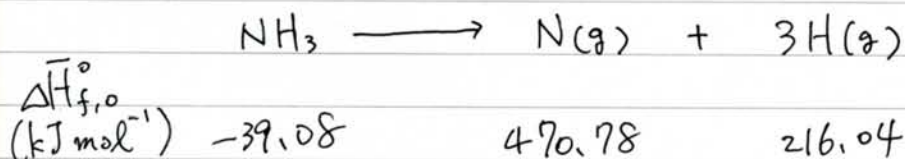
C-Hの結合エネルギーに教科書163, 表3.8の値 410 kJ mol^{-1} が適用できるとすると.

$$3 \times \epsilon_{\text{C-C}} + 6 \epsilon_{\text{C-H}} = +3404.89$$

$$3 \times \epsilon_{\text{C-C}} + 6 \times 410 = 3404.89 \quad \epsilon_{\text{C-C}} = 315.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

この値は表3.8の普通の炭化水素(C_2H_6)の値に比べて小さい。
(環状化合物では環のひずみエネルギーと関係して表われている。)

3.52. アンモニアの分解から計算する。



解説書の値よりも
この値で計算する。
ほうが正しい。

この反応の ΔH は

$$\Delta H = 470.78 + 3 \times (216.04) - (-39.08) = 1157.98 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1個の N-H 結合エネルギーはこれを3で割ると $385.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。表3.8の値とよく一致している。

3.53. ① 炭素 C の 1 原子あたりの結合の数は **4本**。

② 結合1本を構成するためには 原子は2個必要

1 mol のダイヤモンド (N_A 個の炭素原子) があるとき、全結合数は $4N_A$ 。
この半分の結合の数は存在している。結合数の正味は $2N_A$ 。

1 mol あたりの全結合エネルギーは $2N_A \epsilon = \Delta H_{\text{sub}}$ となる。

一方、1 mol あたりの C-C 結合エネルギーは $N_A \epsilon$ で定義されるので、

$$N_A \epsilon = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}} \text{ となる。}$$

3.54. LiFの格子エネルギー

p.165の7. 3.60の3

$$\Delta \bar{U}_{\text{lattice}} = -\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{LiF}, c) + \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{Li}, g) + \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{F}, g) - 2RT + \bar{I} - \bar{A}$$

$$\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{LiF}, c) = -616.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (文献値)}$$

$$\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{Li}, g) = 159.30 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{F}, g) = 79.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

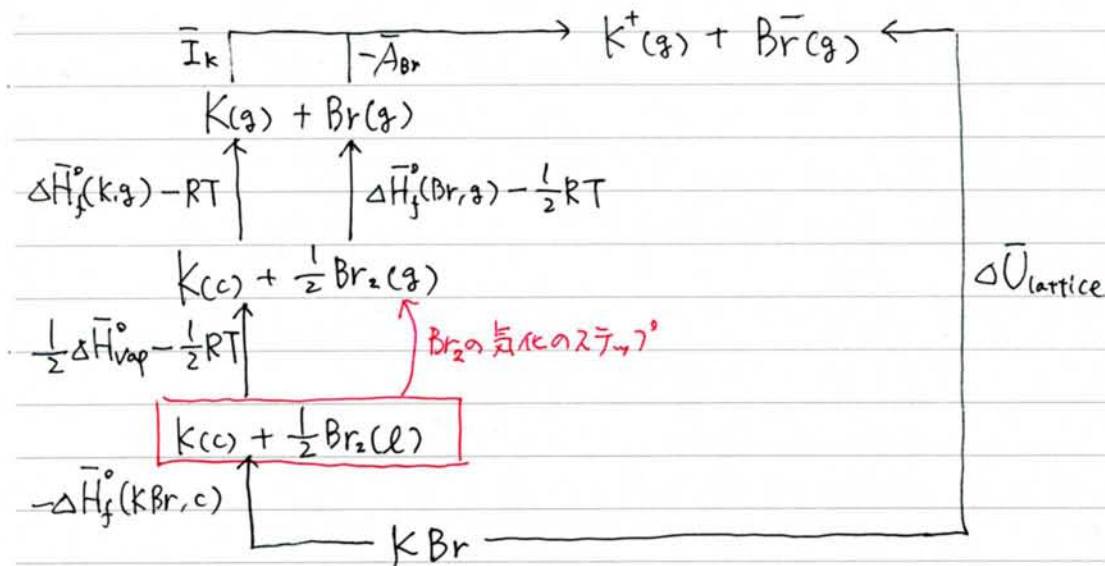
$$\bar{I}_{\text{Li}} = 520.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \bar{A}_{\text{F}} = 332.6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{IXの値を用いて}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{U}_{\text{lattice}} &= 616.0 + 159.30 + 79.39 - \frac{2 \times 8.314 \times 298}{10^3} + 520.5 - 332.6 \\ &= 1037.6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

 10^3

J → kJへ変換

3.55 臭素：常温で液体のハロゲン



必要のデータを集める

$$\begin{array}{lcl}
 & \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \\
 \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{KBr}, \text{c}) & = -393.80 & \leftarrow \text{文献値} \\
 \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{K}, \text{g}) & = 89.00 & \\
 \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{Br}, \text{g}) & = 111.86 & \leftarrow \text{資料集から} \\
 \Delta \bar{H}_{\text{vap}}^\circ & = 30.91 & \\
 \bar{I}_{\text{K}} & = 418.4 & \\
 \bar{A}_{\text{Br}} & = 324.7 & \leftarrow \begin{array}{l} D_e = 192.0 \text{ eV} \text{ を用いて} \\ \times \frac{1}{2} \text{ I.E. 値} \end{array}
 \end{array}$$

以上から

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{U}_{\text{lattice}} &= -\Delta \bar{H}_f^\circ (\text{KBr}, \text{c}) + \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{K}, \text{g}) + \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{Br}, \text{g}) + \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{\text{vap}}^\circ - 2RT + \bar{I}_{\text{K}} - \bar{A}_{\text{Br}} \\
 &= 393.80 + 89.00 + 111.86 + \frac{1}{2} \times 30.91 - 2 \times \frac{8.314 \times 298}{10^3} + 418.4 - 324.7 \\
 &= 698.9 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

他の LiBr, NaBr についても計算可能。

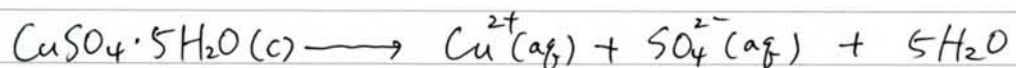
3.56



$$\Delta \bar{H}_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1} \quad -769.98 \quad 64.77 \quad -909.27$$

$$\therefore \Delta H = 64.77 - 909.27 - (-769.98)$$

$$= -74.52 \text{ kJ mol}^{-1} \xrightarrow{(1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J})} -17.81 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ (発熱)}$$



$$\Delta \bar{H}_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1} \quad -2279.65 \quad 64.77 \quad -909.27 \quad -285.83$$

$$\therefore \Delta H = 64.77 - 909.27 + 5 \times (-285.83) - (-2279.65)$$

$$= 6 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow 1.43 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ (吸熱)}$$

一致の精度は表のデータが order 2 程度である。