4 (a) $\begin{cases} Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd \end{cases}$

$Zn + Cd^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cd$

ネルンストの式より

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}][Cd]}{[Zn][Cd^{2+}]}$$

$$\Delta E^\circ = \Delta E^\circ Cd - \Delta E^\circ Zn$$
$$= -0.403 - (-0.763)$$
$$= 0.36$$

$$\Delta E = 0.36 - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96485} \ln \frac{10^{-4}}{0.1}$$
$$= 0.36 + 0.01283 \times 3 \times 2.303$$
$$= 0.36 + 0.4147$$
$$= 0.77747$$
$$= \underline{0.777\ (V)}$$

(b) $\begin{cases} Fe^{3+} \pm e^- \longrightarrow Fe^{2+} \\ 2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^- \end{cases}$

$2I^- + 2Fe^{3+} \longrightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[I_2][Fe^{2+}]^2}{[I^\ominus]^2[Fe^{3+}]^2}$$

$$\Delta E^\circ = 0.536 - 0.356 = 0.2$$

$$\Delta E = 0.2 - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96485} \times \ln \times 10^{-4}$$
$$= \underline{0.2788\ (V)}$$

5、自由度が5なので一般に

$$E = N\varepsilon = N \cdot \frac{5}{2} kT = (nL) \cdot \frac{5}{2} \cdot \left(\frac{R}{L}\right) \cdot T$$
$$= \frac{5}{2} nRT$$

今 $n = 1$ より

$$E = \frac{5}{2} nRT$$

今 $n=1$ より

$$E=\frac{5}{2}RT=\frac{5}{2}\times 8.314\times 300$$

$$\fallingdotseq 6.24\,kJ$$

また、

$$C_p=\frac{dQ}{dT}=\frac{6235.5}{300}=20.785\fallingdotseq 20.8\ (J/K)$$

6.(1) U を T と V の関数と考えると U の全微分は

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \cdots ①$$

V は T と P の関数であるので

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad \cdots ②$$

②を①に代入

$$dU=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad \cdots ③$$

一方で U は T と P の関数と考えることもできる

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \quad \cdots ④$$

dT と dp は独立より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \cdots ⑤$$

次に $H=U+PV$ の両辺を P を一定として T で微分すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \cdots ⑥$$

⑥に⑤を代入すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=C_p$、$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$ より

$$C_p-C_V=\left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$