

## 第5章 章末問題 解答

### 5.1

1 個のサイコロに対し、6 通りの場合があるので、すべての場合の数は  $W = 6^{100}$  である。  
全部の出た目が同じになるのは、1 ～ 6 の 6 通り。

(答) すべての場合の数  $6^{100}$ ，同じ目がでる場合の数 6

### 5.2

1 個のサイコロの目の場合の数は  $W = 6$  なので、エントロピーは

$$S = k \ln W = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times \ln 6 = 2.47 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

(答)  $2.5 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

### 5.3

5.0 kJ の熱を加えた状態で、液体の水と水蒸気が相平衡にあるので、(5-8)，(5-9) 式より

$$\Delta S = -\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q}{T} = \frac{5000 \text{ J}}{373 \text{ K}} = 13.4 \text{ J K}^{-1}$$

(答)  $13.4 \text{ J K}^{-1}$

### 5.4

(5-2) 式の熱力学的エントロピーの定義より、

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

となる。定圧可逆条件なので、 $dq_{\text{rev}} = C_p dT$  である。これを代入して

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(答)  $\Delta S = C_p \ln T_2/T_1$

### 5.5

式 (5-6) を用いて考える。

(a)  $25^\circ\text{C}$ ， $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の  $\text{N}_2$  80 L と  $\text{O}_2$  20 L

温度，圧力が同じなので，モル分率は体積比と同じになる。 $x_{\text{N}_2} = 0.80$ ， $x_{\text{O}_2} = 0.20$

$\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  の物質量は，理想気体の状態方程式を用いると，

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2} &= \frac{pV_{\text{N}_2}}{RT} = \frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 80 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\ &= 3.23 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} x_{\text{O}_2} = \frac{3.23 \text{ mol}}{0.80} \times 0.20 = 0.81 \text{ mol}$$

ここでは， $\text{O}_2$  の物質量はモル分率の関係を用いて求めた。

(5-6) 式に代入すると，

$$\begin{aligned} \Delta S &= -n_{\text{N}_2} R \ln x_{\text{N}_2} - n_{\text{O}_2} R \ln x_{\text{O}_2} \\ &= -8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (3.23 \text{ mol} \times \ln 0.80 + 0.81 \text{ mol} \times \ln 0.20) = 16.8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

(b) ベンゼン, トルエンのモル質量はそれぞれ  $78.11, 92.13 \text{ g mol}^{-1}$  なので, ベンゼン, トルエンの物質量をそれぞれ  $n_B, n_T$  とすると,

$$n_B = \frac{w_t}{M} = \frac{100 \text{ g}}{78.11 \text{ g mol}^{-1}} = 1.28 \text{ mol}$$

$$n_T = \frac{w_t}{M} = \frac{50 \text{ g}}{92.13 \text{ g mol}^{-1}} = 0.54 \text{ mol}$$

となる。モル分率は

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_T} = 0.703$$

$$x_T = 1 - x_B = 1 - 0.703 = 0.297$$

である。したがって, (5-6) 式に代入すると,

$$\Delta S = -n_B R \ln x_B - n_T R \ln x_T$$

$$= -8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1.28 \text{ mol} \times \ln 0.703 + 0.54 \text{ mol} \times \ln 0.297) = 9.20 \text{ J K}^{-1}$$

(c) 質量数 133 のセシウムと, 質量数 137 のセシウム物質量をそれぞれ  $n_{133}, n_{137}$  とすると,

$$n_{133} = \frac{w_t}{M} = \frac{1.0 \text{ g}}{133 \text{ g mol}^{-1}} = 7.52 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{137} = \frac{w_t}{M} = \frac{1.0 \times 10^{-6} \text{ g}}{137 \text{ g mol}^{-1}} = 7.30 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

となる。モル分率は

$$x_{133} = \frac{n_{133}}{n_{133} + n_{137}} = 0.99999903$$

$$x_{137} = \frac{n_{137}}{n_{133} + n_{137}} = 9.7 \times 10^{-7}$$

である。したがって, (5-6) 式に代入すると,

$$\Delta S = -n_{133} R \ln x_{133} - n_{137} R \ln x_{137}$$

$$= -8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (7.52 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \ln 1.00 + 7.30 \times 10^{-9} \text{ mol} \times \ln 9.71 \times 10^{-7})$$

$$= 9.01 \times 10^{-7} \text{ J K}^{-1}$$

(答) (a)  $16.8 \text{ J K}^{-1}$ , (b)  $9.20 \text{ J K}^{-1}$ , (c)  $9.01 \times 10^{-7} \text{ J K}^{-1}$

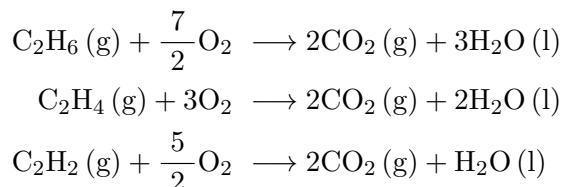
---

## 5.6

エタン (g), エチレン (g), アセチレン (g),  $\text{H}_2\text{O}$  (l),  $\text{CO}_2$  (g),  $\text{O}_2$  (g) の標準生成ギブズエネルギーは, それぞれ

$\text{C}_2\text{H}_6$  (g) :  $-32.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  (g) :  $68.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  (g) :  $209.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}$  (l) :  $-237.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$  (g) :  $-394.39 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  (g) : 0

である。それぞれ燃焼の反応式は



である。エタンを例にとると、エタンの標準燃焼ギブズエネルギーは

$$\begin{aligned}\Delta_c G^\circ &= \{2\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \left\{\Delta_f G^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) + \frac{7}{2}\Delta_f G^\circ(\text{O}_2, \text{g})\right\} \\ &= [\{2 \times (-394.39) + 3 \times (-237.14)\} - (-32.82 + 0)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1467.38 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる。エチレン、アセチレンも同様に

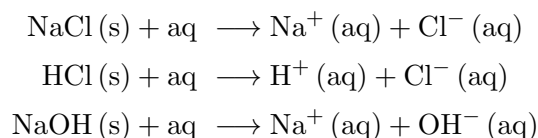
$$\begin{aligned}\Delta_c G^\circ &= \{2\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \{\Delta_f G^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) + 3\Delta_f G^\circ(\text{O}_2, \text{g})\} \\ &= [\{2 \times (-394.39) + 2 \times (-237.14)\} - (68.42)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1331.48 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_c G^\circ &= \{2\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} - \left\{\Delta_f G^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) + \frac{5}{2}\Delta_f G^\circ(\text{O}_2, \text{g})\right\} \\ &= [\{2 \times (-394.39) - 237.14\} - (209.20)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1235.12 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(答) エタン： $-1467.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，エチレン： $-1331.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，アセチレン： $-1235.12 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 5.7

NaCl, HCl, NaOH の溶解反応は



である。巻末のデータ集のデータを用いると、標準溶解ギブズエネルギーはそれぞれ

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sol}} G^\circ &= (\Delta_f G^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})) - \Delta_f G^\circ(\text{NaCl}, \text{s}) \\ &= \{(-261.91 - 131.23) - (-384.02)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -9.12 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sol}} G^\circ &= (\Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})) - \Delta_f G^\circ(\text{HCl}, \text{s}) \\ &= \{(0 - 131.23) - (-95.30)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -35.93 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sol}} G^\circ &= (\Delta_f G^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta_f G^\circ(\text{OH}^-, \text{aq})) - \Delta_f G^\circ(\text{NaOH}, \text{s}) \\ &= \{(-261.91 - 157.24) - (-379.74)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -39.41 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(答) NaCl： $-9.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，HCl： $-35.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，NaOH： $-39.41 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 5.8

$U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$  はいずれも状態関数なので、変化量は経路に依らない。そこで、等温可逆圧縮過程を考える。

理想気体は等温では  $U$ ,  $H$  は変化しない。したがって,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$  である。  
理想気体の等温可逆圧縮におけるエントロピー変化は (5-5) 式を用いて,

$$\begin{aligned}\Delta S &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 1 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln 0.50 \\ &= -5.76 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

となる。ギブズエネルギー変化はギブズエネルギーの定義を考えて

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 300 \text{ K} \times (-5.76 \text{ J K}^{-1}) = -1728 \text{ J}$$

(答)  $\Delta U = \Delta H = 0$ ,  $\Delta S = -5.76 \text{ J K}^{-1}$ ,  $\Delta G = -1.73 \text{ kJ}$

## 5.9

$\text{NO}_2^-$  イオンが恒温槽で 2 つの向きをランダムにとることから, エントロピーの増加は 1 mol あたり,

$$\Delta S_m = R \ln 2 = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \Delta_{\text{trs}} S$$

である。相転移温度では相平衡になっていると考えられるので,  $\Delta_{\text{trs}} G = 0$  である。したがって,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{trs}} H &= T_{\text{trs}} \Delta_{\text{trs}} S = 436 \text{ K} \times 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 2511.36 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

(答)  $\Delta_{\text{trs}} S = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{trs}} H = 2.51 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 5.10

理想気体の場合の数  $W$  が体積に比例すると考える。このとき,  $W = aV$ , ( $a$  は比例定数) とおくことができる。温度, 体積が  $(T_1, V_1)$  の状態から  $(T_2, V_2)$  へ変化したとする。エントロピーは状態関数なので, 変化前後のエントロピーを  $S_1, S_2$  とすると, エントロピー変化  $\Delta S$  は

$$\Delta S = S_2(T_2, V_2) - S_1(T_1, V_1)$$

である。ここにボルツマンの式を代入すると,

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k (\ln aV_2 - \ln aV_1) = k \ln \frac{aV_2}{aV_1} = k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となる。これは 1 個あたりのエントロピー変化なので, 分子の個数を  $N$  とすると,  $N$  個では  $\Delta S = Nk \ln V_2/V_1$  となる。

物質質量を用いて表すと,  $N = nN_A$  なので,

$$\Delta S = nN_A k \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\because R = N_A k)$$

が得られる。

## 5.11

温度  $T$ , 圧力  $p$  が一定の条件で, 理想気体 A と B を混合する。混合前の A の物質質量, 体積は  $n_A, V_A$  であり, B の物質質量, 体積は  $n_B, V_B$  である。混合後は気体 A, B に対する体積が  $V = V_A + V_B$  となるので, 気体 A, B のエントロピー変化はそれぞれ

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V}{V_A}, \quad \Delta S_B = n_B R \ln \frac{V}{V_B}$$

となる。したがって、混合エントロピーは

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B \\ &= n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B}\end{aligned}$$

となる。ここで理想気体なので、モル分率は

$$\begin{aligned}x_A &= \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{V_A}{V}, \\ x_B &= \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{V_B}{V}\end{aligned}$$

であることを代入し、対数の中の分子分母を入れ替えると、

$$\Delta S = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B$$

が得られる。

## 5.12

理想気体の等温可逆膨張におけるエントロピー変化  $\Delta S$  は (5-5) 式より

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

(4-8) 式より等温可逆膨張における熱が

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

で与えられるので、これらを合わせると、

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{nRT \ln V_2/V_1}{T} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

が示される。

## 5.13

式 (5-5) より

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

である。理想気体の状態方程式より  $V = nRT/p$  なので、一定温度では

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

となる。また、一定温度では  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  となるが、理想気体は一定温度で  $\Delta H = 0$  なので、

$$\Delta G = -T\Delta S = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = G(T_2) - G(T_1)$$

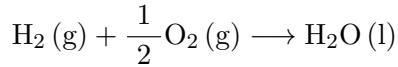
となる。最後に、 $p_1$  を  $p^\circ$ 、 $p_2$  を  $p$ 、 $G(T_1)$  を  $G^\circ$ 、 $G(T_2)$  を  $G$  とおくと

$$G - G^\circ = -nRT \ln \frac{p^\circ}{p} \quad \therefore G = G^\circ + nRT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

となる。

#### 5.14

水素と酸素から水が生成する反応は



であり、対応する反応ギブズエネルギーは

$$\Delta_r G = \Delta_f G(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \left( \Delta_f G(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} \Delta_f G(\text{O}_2, \text{g}) \right) = \Delta_f G(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

である。ギブズエネルギーの定義より、25 °C における液体の水の生成ギブズエネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - T \Delta_f S(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= -285.83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times (-163.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -237.14 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。したがって、毎秒水素ガス 1 mol を消費（反応）する燃料電池では、理論上毎秒 237.14 kJ のエネルギーが発生する。実際はその 33% になるので、毎秒 78.3 kJ のエネルギーが発生する。単位時間当たりのエネルギー  $W$ （ワット）という単位（ $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ ）で表されるので、求める発電量は 78.3 kW となる。

(答) 78.3 kW

#### 5.15

(a) 場合の数は  $N$  個の格子点から  $n$  か所を選ぶ組み合わせなので

$$W = {}_N C_n = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

となる。

(b) 第三法則より完全結晶のエントロピーは 0 である。 $n$  か所の空孔をもつ結晶のエントロピーは (a) でもとめた場合の数を用いて、エントロピー差は

$$\Delta S = k \ln W - 0 = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} = k (\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!)$$

で与えられる。

(c) ギブズエネルギー差は  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  で得られる。 $\Delta H$  は空孔の生成に必要なエネルギーが  $E_f$  であるので、

$$\Delta G = nE_f - kT (\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!)$$

となる。

(答) (a)  $W = N! / \{(N-n)!n!\}$ , (b)  $\Delta S = k (\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!)$ ,

(c)  $\Delta G = nE_f - kT (\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!)$

#### 5.16

問題 5.15(c) の結果を用いる。 $\ln W$  の計算にはスターリングの近似式を用いる。

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \ln(N-n)! - \ln n! \\ &\approx N \ln N - N - \{(N-n) \ln(N-n) - (N-n) + n \ln n\} \\ &= N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n \end{aligned}$$

5.15(c) の結果より

$$\Delta G \approx nE_f - kT(N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln n)$$

となる。

(a)  $N = 10^{10}$ ,  $n = 1000$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$  なので

$$\begin{aligned} \ln W &\approx (10^{10}) \ln(10^{10}) - (10^{10} - 1000) \ln(10^{10} - 1000) - 1000 \ln 1000 \\ &= 17118 \end{aligned}$$

したがって,

$$\begin{aligned} \Delta G &\approx 1000 \times (2,1 \times 10^{-19} \text{ J}) - 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times (17118) \\ &= 1.40 \times 10^{-16} \text{ J} \end{aligned}$$

となる。

(b)  $N = 10^{10}$ ,  $n = 10^6$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$  なので

$$\begin{aligned} \ln W &\approx (10^{10}) \ln(10^{10}) - (10^{10} - 10^6) \ln(10^{10} - 10^6) - 10^6 \ln 10^6 \\ &= 1.021 \times 10^7 \end{aligned}$$

したがって,

$$\begin{aligned} \Delta G &\approx 10^6 \times (2,1 \times 10^{-19} \text{ J}) - 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times (1.021 \times 10^7) \\ &= 1.68 \times 10^{-13} \text{ J} \end{aligned}$$

となる。

(答) (a)  $1.40 \times 10^{-16} \text{ J}$ , (b)  $1.68 \times 10^{-13} \text{ J}$