5章　問題解答

予習

1.

仕事＝外力×物体の移動距離より，

仕事＝50.0×9.807×5.00＝2452　　[答]2.45kJ

2.

仕事の形のエネルギーが熱の形のエネルギーに 100％変換するとする。

上昇した温度を ΔT とすると，

$2452 = 1.00 \times 1000 \times 4.184 \times \Delta T$

となる。

$\Delta T = 0.5860$　　[答] 0.586K

3.

$pV = nRT$ より，数値を代入すると

$(1.01325 \times 10^{5}) \times (22.414 \times 10^{-3}) = 1 \times R \times (273.15)$

となる。

$R = 8.314$　　[答] $8.314\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

4.

理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ を $p = \dfrac{nRT}{V}$ と変形する。

(1)の場合，偏微分の計算において nR/V は定数となり，両辺を T で微分すると次式を得る。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$ [答]

(2)の場合，偏微分の計算において nRT は定数となり，両辺を V で微分すると次式を得る。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$$ [答]

演習問題A

5-A1

定圧条件下において，系と外界の間で出入りした熱量 Q_p は系のエンタルピー変化 ΔH に等しい。したがって，以下の値となる。

$$Q_p = \Delta H = 1\times(6.008\times10^3) + \int_{273.15}^{373.15} 1\times(75.15)\mathrm{d}T + 1\times(40.65\times10^3)$$

$$= 54.17\times10^3\ \mathrm{J}$$

$Q_p = \Delta H = 54.17\ \mathrm{kJ}$ ［答］

5-A2

ポアソンの式，式 5-25　$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$ の T_1 と T_2 に $T_1 = \dfrac{p_1V_1}{nR}$，$T_2 = \dfrac{p_2V_2}{nR}$ 代入すると，次式となる。

$$\left(\frac{p_1V_1}{nR}\right)V_1^{\gamma-1} = \left(\frac{p_2V_2}{nR}\right)V_2^{\gamma-1}$$

式を整理すると，ポアソンの式，式 5-26 を得る。

$$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}$$

5-A3

(1) CH_4(g)の燃焼反応は次式で与えられる。

$CH_4(g)+2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$

したがって，25℃における標準反応熱は次式で計算できる。

$$\Delta H^{\circ}_{298} = [\Delta H^{\circ}_{\mathrm{f}}(\mathrm{CO_2(g)}) + 2\Delta H^{\circ}_{\mathrm{f}}(\mathrm{H_2O(l)})] - [\Delta H^{\circ}_{\mathrm{f}}(\mathrm{CH_4(g)}) + 2\Delta H^{\circ}_{\mathrm{f}}(\mathrm{O_2(g)})]$$

標準生成熱の値を代入すると，以下の値を得る。

$$\Delta H^{\circ}_{298} = [-393.509 + 2\times(-285.83)] - [-74.87 + 2\times0] = -890.299\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$\Delta H^{\circ}_{298} = -890.30\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ ［答］

(2) 反応式は次式で与えられる。

$C_2H_2(g)+H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g)$

したがって，25℃における標準反応熱は次式で計算できる。

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{\mathrm{f}}(\mathrm{C_2H_4(g)}) - [\Delta H^{\circ}_{\mathrm{f}}(\mathrm{C_2H_2(g)}) + \Delta H^{\circ}_{\mathrm{f}}(\mathrm{H_2(g)})]$$

標準生成熱の値を代入すると，以下の値を得る。

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 52.47 - [226.73 + 1\times0] = -174.26\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$\Delta H^{\circ}_{298} = -174.26\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ ［答］

演習問題 B

5-B1

体積変化に伴う仕事 W は，準静的（可逆的）過程では式 5-2 で与えられる。

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V \qquad 5\text{-}2$$

1 mol の気体に対する状態方程式

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

を式 5-2 に代入すると，次式となる。

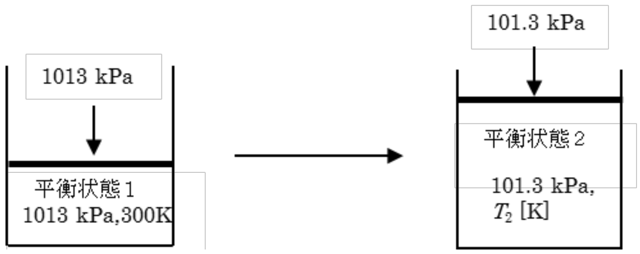
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}\right)\mathrm{d}V$$

等温（T 一定）条件下で積分すると，次式を得る。

$$W = -RT[\ln V]_{V_1}^{V_2} + a[-\frac{1}{V}]_{V_1}^{V_2} = -RT\ln\frac{V_2}{V_1} - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

5-B2

系の最初の状態と最後の状態を下の図に示す。



(1) 等温準静的な膨張過程では，等温条件から

$T_1 = T_2 = 300\mathrm{K}$　[答]

である。

理想気体について，等温準静的過程における体積変化に伴う仕事 W は式 5-16 で与えられる。

$$W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2} \qquad 5\text{-}16$$

数値を代入すると，以下の値となる。

$$W = -1\times(8.314)\times(300)\times\ln\frac{1013}{101.3} = -5743\,\mathrm{J}$$

したがって W=－5740J である。理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であるため，等温変化では

$\Delta U = 0\,\mathrm{J}$ ［答］

である。熱力学第一法則 $\Delta U = Q + W$ より，等温変化では $Q = -W$ となるため，

$Q = 5740\,\mathrm{J}$ ［答］

である。理想気体ではエンタルピーも温度のみの関数であるため

$\Delta H = 0\,\mathrm{J}$ ［答］

である。

(2) 理想気体の断熱・準静的過程であるため，式 5-25 と式 5-26 のポアソンの式を用いることができる。

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \qquad 5\text{-}25 \qquad\qquad p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} \qquad 5\text{-}26$$

２つの式から最終温度 T_2 は次式で与えられる。

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

側注のヒントより単原子分子の理想気体では $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R$ であり，マイヤーの関係式，式 5-23 を用いると $C_{p,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$ である。したがって $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{5}{3}$ となる。数値を代入し最終温度を求めると，以下の値を得る。

$$T_2 = (300) \times \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{2}{5}} = 119.4\,\mathrm{K} \quad ［答］$$

断熱変化であることより，

$$Q = 0\,\mathrm{J} \quad ［答］$$

である。熱力学第一法則 $\Delta U = Q + W$ より，断熱変化では $\Delta U = W$ となる。理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であるため，定積条件下でなくとも式 5-7 から ΔU を求めることができる。

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,\mathrm{m}}\, \mathrm{d}T \qquad 5\text{-}7$$

数値を代入すると，以下の値を得る。

$$\Delta U = \int_{300}^{119} 1 \times \left(\frac{3}{2}\right) \times (8.314)\, \mathrm{d}T = -2257\,\mathrm{J}$$

したがって

$$\Delta U = W = -2260\,\mathrm{J} \quad ［答］$$

である。理想気体のエンタルピーも温度のみの関数であるため，定圧条件下でなくとも式 5-15 から ΔH を求めることができる。

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T \qquad 5\text{-}15$$

数値を代入すると，以下の値を得る。

$$\Delta H = \int_{300}^{119} 1\times(\frac{5}{2})\times(8.314)\mathrm{d}T = -3762\,\mathrm{J}$$

したがって

$$\Delta H = -3760\,\mathrm{J} \quad [答]$$

である。

(3)　不可逆過程であるためポアソンの式を用いることができないことに注意すること。断熱変化であることより，

$$Q = 0\,\mathrm{J} \quad [答]$$

である。熱力学第一法則 $\Delta U = Q + W$ より，$\Delta U = W$ となる。前問(2)で述べたように，理想気体であるので ΔU は式 5-7 から求めることができる。

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T \qquad 5\text{-}7$$

一方不可逆膨張の間，外界の圧力は一定（101.3kPa）であるため，W は次式で与えられる。

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V = -p_{\mathrm{ex}}(V_2 - V_1)$$

したがって次式を得る。

$$\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T = -p_{\mathrm{ex}}(V_2 - V_1) = -p_{\mathrm{ex}}(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1})$$

数値を代入すると次式となり，

$$1\times(\frac{3}{2})\times(8.314)\times(T_2 - 300) = -(1.013\times10^5)\times[\frac{1\times(8.314)T_2}{1.013\times10^5} - \frac{1\times(8.314)\times(300)}{1.013\times10^6}]$$

T_2=191.8K を得る。したがって

T_2=192K　[答]

である。最終温度が求まったため，ΔU と ΔH は前問(2)と同様の方法によって，式 5-7 と式 5-15 より

$$\Delta U = W = -1350\,\mathrm{J},\quad \Delta H = -2240\,\mathrm{J} \quad [答]$$

を得る。

5-B3

キルヒホッフの式，式 5-34 から 327℃における反応熱は次式で

計算できる。

$$\Delta H^{\ominus}_{600} = \Delta H^{\ominus}_{298} + \int_{298.15}^{600.15} \Delta C_p \, \mathrm{d}T$$

25℃における標準反応熱は，$\Delta H^{\ominus}_{298} = \Delta H^{\ominus}_{\mathrm{f}}(\mathrm{NH_3(g)}) = -45.94\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ である。

定圧熱容量の差 ΔC_p は式 5-35 より次式で与えられる。

$$\Delta C_p = C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{NH_3(g)}) - [\frac{1}{2}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{N_2(g)}) + \frac{3}{2}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{H_2(g)})]$$

定圧モル熱容量の数値を代入すると，次式となる。

$$\Delta C_p = 24.77 + 37.501\times10^{-3}T - 7.381\times10^{-6}T^2$$
$$-[\frac{1}{2}\times(27.016 + 5.812\times10^{-3}T - 0.289\times10^{-6}T^2) + \frac{3}{2}\times(29.062 - 0.820\times10^{-3}T + 1.9903\times10^{-6}T^2)]$$

T を含まない項と含む項に整理することで次式を得る。

$$\Delta C_p = -32.33 + 35.83\times10^{-3}T - 10.22\times10^{-6}T^2$$

したがって 327℃における反応熱は，以下の値となる。

$$\Delta H^{\ominus}_{600} = -45.94\times10^3 + \int_{298.15}^{600.15}(-32.33 + 35.83\times10^{-3}T - 10.22\times10^{-6}T^2)\,\mathrm{d}T$$

$$= -45.94\times10^3 - 32.33\times(600.15 - 298.15) + 35.83\times10^{-3}\times[\frac{(600.15)^2}{2} - \frac{(298.15)^2}{2}]$$

$$-10.22\times10^{-6}\times[\frac{(600.15)^3}{3} - \frac{(298.15)^3}{3}]$$

$$= -51.49\times10^3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

したがって $\Delta H^{\ominus}_{600} = -51.49\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ である。[答]