

6章 問題解答

予習

1.

理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数である。等温過程であるので、 $\Delta U_1 = 0\text{J}$ である。

2.

理想気体の断熱・可逆膨張過程であるため、ポアソンの式を用いることができる。 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ より、 $T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ と変形でき数値を代入する。

ここで $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3}$ である。 $T_2 = (273.15) \times \left(\frac{3.00}{9.00}\right)^{\frac{2}{3}} = 131.3\text{K}$ より、 $T_2 = 131\text{K}$ である。

3.

熱力学第一法則 $\Delta U = Q + W$ より、断熱過程では $\Delta U = W$ 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、 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT$ を用いることができる。数値を代入すると、 $\Delta U_2 = \int_{273.15}^{131.3} 1 \times \left(\frac{3}{2}\right) \times (8.314) dT = -1769\text{J}$ となる。したがって $\Delta U_2 = W_2 = -1770\text{J}$ である。

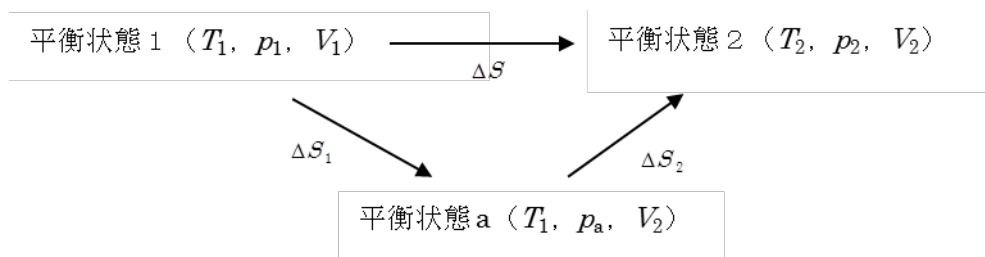
4.

内部エネルギーは状態量であるので、最初の状態と最後の状態が同じ状態となる循環過程では、 $\Delta U = 0\text{J}$ である。

演習問題 A

6-A1

平衡状態 1 (T_1, p_1, V_1) から平衡状態 2 (T_2, p_2, V_2) への変化を以下のように 2 段階に分けて考える。



エントロピーは状態量であるため、 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ が成り立つ。平衡状態 1 から平衡状態 a の変化は、等温条件下における体積変化（あるいは圧力変化）であるため、 n [mol] の理想気体についてそのエントロピー変化 ΔS_1 は例題 6-1(1) の式 6-21 より次式で与えられる。

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{i})$$

R は気体定数である。平衡状態 a から平衡状態 2 の変化は定積条件下における温度変化であるため、定積モル熱容量を $C_{V,m}$ とすると、そのエントロピー変化 ΔS_2 は例題 6-1(2) の式 6-24 より次式で与えられる。

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT \quad (\text{ii})$$

$C_{V,m}$ が温度によって変化しないとすると、次式となる。

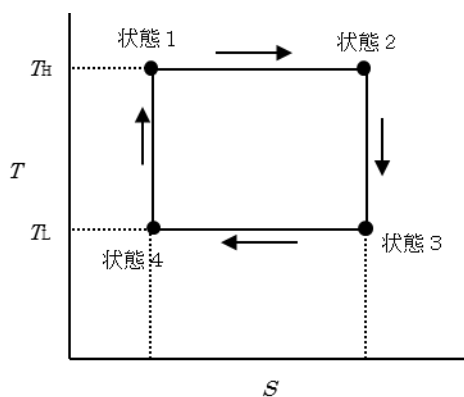
$$\Delta S_2 = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{iii})$$

したがって平衡状態 1 から平衡状態 2 のエントロピー変化 ΔS は次式で与えられる。

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{iv})$$

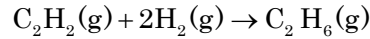
6-A2

状態 1 から状態 2 の膨張過程は温度 T_H の等温過程であるため温度は変化せず、エントロピー S は増加する。状態 2 から状態 3 の膨張過程は断熱過程であるためエントロピーは変化せず、温度は T_H から T_L に低下する。状態 3 から状態 4 の圧縮過程は温度 T_L の等温過程であるため温度は変化せず、エントロピーは減少する。状態 4 から状態 1 の圧縮過程は断熱過程であるためエントロピーは変化せず、温度は T_L から T_H に上昇する。



6-A3

アセチレンの水素化反応



について、 25°C (298.15K) における標準エントロピー変化 ΔS_{298}^\square は次式で計算できる。

$$\Delta S_{298}^\square = S^\square(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - [S^\square(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) + 2 \times S^\square(\text{H}_2(\text{g}))] \quad (\text{i})$$

付表 8 の数値を代入すると、以下の値が得られる。

$$\Delta S_{298}^\square = 229.1 - (200.82 + 2 \times 130.575) = -232.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ii})$$

次に 327°C (600.15K) におけるエントロピー変化 (ΔS_{600}^\square) は、式 6-34 より次式で与えられる。

$$\Delta S_{600}^\square = \Delta S_{298}^\square + \int_{298.15}^{600.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{iii})$$

ここで ΔC_p は $\Delta C_p = C_{p,m}(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - [C_{p,m}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) + 2 \times C_{p,m}(\text{H}_2(\text{g}))]$ である。付表 8 の数値を代入すると以下の式が得られる。

$$\Delta C_p = 9.401 + 159.833 \times 10^{-3} T - 46.299 \times 10^{-6} T^2$$

$$-[(30.673 + 52.810 \times 10^{-3} T - 16.272 \times 10^{-6} T^2) + 2(29.062 - 0.820 \times 10^{-3} T + 1.9903 \times 10^{-6} T^2)]$$

T を含まない項と含む項に整理すると次式となる。

$$\Delta C_p = -79.396 + 108.663 \times 10^{-3} T - 34.0076 \times 10^{-6} T^2 \quad (\text{iv})$$

式(ii)と式(iv)を式(iii)に代入することで次式を得る。

$$\Delta S_{600}^\square = -232.87 + \int_{298.15}^{600.15} \frac{(-79.396 + 108.663 \times 10^{-3} T - 34.0076 \times 10^{-6} T^2)}{T} dT$$

$$= -232.87 - 79.396 \times \ln \frac{600.15}{298.15} + 108.663 \times 10^{-3} \times (600.15 - 298.15)$$

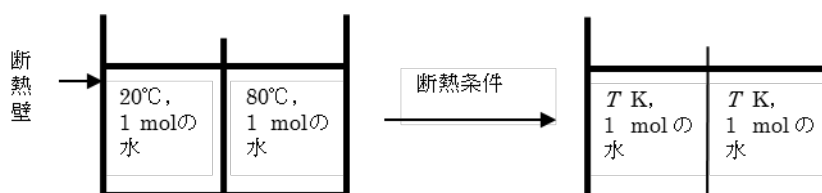
$$- 34.0076 \times 10^{-6} \times \left[\frac{(600.15)^2}{2} - \frac{(298.15)^2}{2} \right]$$

$$= -260.211 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{答}] - 260 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

演習問題 B

6-B1



(1) 平衡温度を T [K] とすると,

$$1 \times (75.55) \times (T - 293.15) = 1 \times (75.55) \times (353.15 - T)$$

より $T = 323.15$ K である。[答]

(2) 限りなくゆっくりと加熱, 冷却する可逆過程によって, 20°C (293.15 K) の水 (1 mol) を 323.15 K まで昇温し, 80°C (353.15 K) の水 (1 mol) を 323.15 K まで降温するとする。この状態変化におけるエントロピー変化は, 定圧条件下における温度変化に伴うエントロピー変化であるため, 例題 6-1(2) の式 (6-23) より次式で求められる。

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{293.15}^{323.15} \frac{1 \times (75.55)}{T} dT + \int_{353.15}^{323.15} \frac{1 \times (75.55)}{T} dT \\ &= 1 \times (75.55) \times \ln \frac{323.15}{293.15} + 1 \times (75.55) \times \ln \frac{323.15}{353.15} = 0.6540 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad [\text{答}] \end{aligned}$$

$\Delta S = 0.6540 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ のプラスの値である。熱力学第二法則は断熱系の不可逆過程においてエントロピーが増加 ($\Delta S > 0$) することを示す。この系は断熱壁で覆われた断熱系であり, $\Delta S > 0$ であることより自然に起こる不可逆過程である。

6-B2

ギブスエネルギーの定義式 $G = H - TS$ より, 等温条件下の状態変化に伴うギブスエネルギー変化は, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ と表される。 101.3 kPa, 0°C における 1 mol の水から氷への相転移に伴うエントロピー変化は, 例題 6-1(3) の式 6-26 より次式で計算できる。

$$\Delta S = -\frac{1 \times (6008)}{273.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

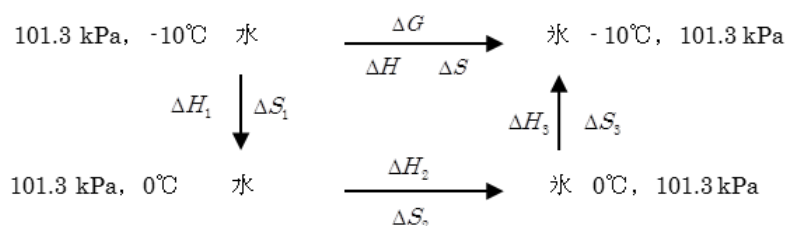
また定圧条件下では, $Q_p = \Delta H$ である。したがって, この相転移に伴うギブスエネルギー変化は以下の値となる。

$$\Delta G = -1 \times (6008) - 273.15 \times \left[-\frac{1 \times (6008)}{273.15} \right] = 0 \text{ J} \quad [\text{答}]$$

ΔG の値がゼロであることより, この変化は 可逆過程 である。[答]

6-B3

以下で示した経路に基づき、 ΔG を求める。



エンタルピーとエントロピーは状態量であるため、101.3kPa、 -10°C の過冷却された1molの水が -10°C の氷に相転移するときのエンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS はそれぞれ次式で与えられる。

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{と} \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

ΔH_1 と ΔH_3 は定圧条件下における温度変化に伴うエンタルピー変化であるため、以下の値となる。

$$\Delta H_1 = \int_{263.15}^{273.15} 1 \times (75.15) dT = 751.5 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \int_{273.15}^{263.15} 1 \times (34.83) dT = -348.3 \text{ J}$$

したがって、 $\Delta H = 751.5 + (-6008) + (-348.3) = -5604.8 \text{ J}$ である。一方、 ΔS_1 と ΔS_3 は定圧条件下における温度変化に伴うエントロピー変化であるため、以下の値となる。

$$\Delta S_1 = \int_{263.15}^{273.15} \frac{1 \times (75.15)}{T} dT = 2.803 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{273.15}^{263.15} \frac{1 \times (34.83)}{T} dT = -1.299 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

したがって、 $\Delta S = 2.803 + (-22.00) + (-1.299) = -20.496 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ である。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ より ΔG を求めると、以下の値となる。

$$\Delta G = -5604.8 - (263.15) \times (-20.496) = -211.3 \text{ J} \quad -211 \text{ J} \quad [\text{答}]$$

ΔG は -211 J のマイナスの値である。等温・定圧の条件下における不可逆過程では系のギブスエネルギーは減少($\Delta G < 0$)するため、この変化は不可逆過程であり自然に起こる。[答]