

第 5 章 章末問題解答の詳細

1. 100 個のサイコロを同時に振ったとき、すべての出目の場合の数と全部のサイコロが同じ出目になる場合の数を答えよ。

解答：サイコロは 1~6 までの出目があるので、すべての場合の数は $6^{100} = 6.53 \times 10^{77}$
全てのサイコロがそろおうのは、1~6 の出目なので、この場合の数は 6

2. サイコロ 1 個のエントロピーを求めよ。

解答：サイコロ 1 個が取り得る場合の数は 6 通り。従って、サイコロ 1 個あたりのエントロピーは $S = k \ln 6$

3. 100°C の水 2 mol に 5 kJ の熱を可逆的に加えたところ、温度一定のままで水の一部が水蒸気となった。水のエントロピーは全体でどれだけ変化したか。

解答： $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{5000 \text{ J}}{373 \text{ K}} = 13.4 \text{ J K}^{-1}$

4. ある物質の定圧熱容量が測定温度の範囲内で一定の値 C_p を取るとする。温度を T_1 から T_2 まで上昇させたときのこの物質のエントロピー変化を求めよ。

解答：一定温度であれば、 $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ なので、温度変化がある場合の微小変化に対しては、

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_p dT}{T} = C_p d(\ln T)$$

$$\text{従って、} \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p d(\ln T) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

5. 式(16)は気体だけではなく、液体でも固体でも理想的な混合が起こる場合には常に成り立つ。次のそれぞれの場合の混合エントロピーを求めよ。

(a) 25°C、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の窒素 80 L と酸素 20 L の混合

(b) ベンゼン 100 g とトルエン 50 g の混合

(c) 質量数 133 のセシウム 1 g と、質量数 137 のセシウム 1 μg の混合

解答：

(a) $n_{\text{N}_2} = 3.229 \text{ mol}$, $n_{\text{O}_2} = 0.8072 \text{ mol}$, $x_{\text{N}_2} = 0.800$, $x_{\text{O}_2} = 0.200$

$$\Delta S = 16.8 \text{ J K}^{-1}$$

$$(b) n_{\text{benzene}} = 100/78.11 = 1.28 \text{ mol}, n_{\text{toluene}} = 50 / 92.14 = 0.543 \text{ mol}, x_{\text{benzene}} = 0.702, x_{\text{toluene}} = 0.298$$

$$\Delta S = 9.23 \text{ J K}^{-1}$$

$$(c) n_{\text{Cs133}} = 7.52 \times 10^{-3}, n_{\text{Cs137}} = 7.30 \times 10^{-9}, x_{\text{Cs133}} = 0.99999903, x_{\text{Cs137}} = 9.7 \times 10^{-7}$$

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

6. エタン、エチレン、アセチレンの標準燃焼ギブズエネルギー変化を求めよ。

解答：巻末表より

$$\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$$

従って、

$$\Delta_r G^\circ\left(\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}\right) = -1467.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ\left(\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}\right) = -1331.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ\left(\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}\right) = -1235.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7. 塩化ナトリウム、塩化水素、水酸化ナトリウムの標準溶解ギブズエネルギー変化を求めよ。

$$\text{解答：} \quad \Delta_s G^\circ\left(\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})\right) = -9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_s G^\circ\left(\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})\right) = -35.93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_s G^\circ\left(\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})\right) = -39.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

この結果から、塩化ナトリウムの溶解は吸熱反応($\Delta H > 0$)であっても $\Delta G < 0$ であるために水に比較的よく溶けることがわかる。

8. 圧力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ の理想気体 1 mol を温度一定のまま体積が半分になるまで圧縮した。このときの内部エネルギー変化 ΔU 、エンタルピー変化 ΔH 、エントロピー変化 ΔS 、ギブズエネルギー変化 ΔG を求めよ。

理想気体であるので、定温変化では $\Delta U = \Delta H = 0$

また、(15)式より、

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{1}{2} = -5.76 \text{ J K}^{-1}$$

従って、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \text{ J} - 300 \text{ K} \times (-5.76 \text{ J K}^{-1}) = 1730 \text{ J}$

9. 亜硝酸ナトリウム NaNO_2 は 436 K で相転移を起こし、低温で向きを揃えていた NO_2^- イオンが、高温相では 2 つの向きを無秩序にとることが知られている。この相転移でのエントロピー変化と、転移エンタルピーを予想せよ。

解答：例題 4 と同じであるので、高温相での亜硝酸イオンのモルエントロピーは $R \ln 2$ 。一方、低温相では向きがそろっているので亜硝酸イオンの向きに関する場合の数 $W=1$ より、エントロピー $S=0$ 。従って、転移エントロピーは $\Delta S = R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。転移エンタルピーは、転移に際して系に加えられる熱になるので、 $\Delta H = T\Delta S = 436 \text{ K} \times 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2513 \text{ J mol}^{-1} = 2.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ と予想される。実際の転移エンタルピーは 2.22 kJ mol^{-1} で多少小さいが、ほぼ予想と一致する。

10. 理想気体の場合の数 W が体積に比例すると考えて、体積を温度一定のままで V_1 から V_2 に変化させたとき、 $n \text{ mol}$ の気体のエントロピー変化が(15)式で表されることを示せ。

解答：Web より、 $W = aV$ (a は比例定数)

従ってエントロピー変化は

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln aV_2 - nR \ln aV_1 = nR \ln \frac{aV_2}{aV_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

11. 式(15)を用いて、一定圧力の下で物質量 n_A の気体 A と物質量 n_B の気体 B を混合したときのエントロピー変化が

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

と表されることを示せ。ただし、 $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ 、 $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ は A, B のモル分率である。

解答：全圧を P 一定、混合後の A, B の分圧を P_A, P_B とすれば、問題 7 より気体 A, B のエントロピーはそれぞれ、 $\Delta S_A = -n_A R \ln \frac{P_A}{P}$ 、 $\Delta S_B = -n_B R \ln \frac{P_B}{P}$ だけ変化するので、全体では

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln \frac{P_A}{P} - n_B R \ln \frac{P_B}{P} = -n_A R \ln \frac{P_A}{P_A + P_B} - n_B R \ln \frac{P_B}{P_A + P_B} \\ &= -n_A R \ln \frac{n_A RT/V}{n_A RT/V + n_B RT/V} - n_B R \ln \frac{n_B RT/V}{n_A RT/V + n_B RT/V} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B \end{aligned}$$

12. 理想気体の等温可逆膨張を考えて、式(15)から熱力学的なエントロピー変化の式

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \text{ を導け。}$$

解答：理想気体の等温変化によるエントロピー変化の式(15)と、同じ変化に対する外界から系が受け取る熱 q_{rev} を温度 T で割ったものが等しいことを示せばよい。

等温変化では系の内部エネルギーは変化しないので、 $\Delta U = q + w = 0$

従って、系がこの変化によって外界から受け取る熱は $q = -w$

3章の問題3より等温変化では $w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ なので、

$$\frac{q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{w}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

となり、(15) 式の ΔS に等しい。

13. 式(15)を用いて、次の式を導け。

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

解答： $G = H - TS = U + PV - TS = G^\circ + \Delta G$

$$G^\circ = U^\circ + P^\circ V - TS$$

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - T\Delta S$$

理想気体では U は温度のみの関数なので低温変化では $\Delta U = 0$ 。

また PV も一定であるので、

$$\Delta G = -T\Delta S$$

(15)式より、

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

なので、 $P_1 = P^\circ$, $P_2 = P$ と書き換えれば、

$$\Delta G = -T \times \left(-nR \ln \frac{P}{P^\circ} \right) = nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

従って

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

14. 25°Cでの水の生成エンタルピーを $\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、生成エントロピー（最も安定な元素単体から生成されるときのエントロピー変化）を $\Delta_f S(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -266.16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

としたとき、この温度で毎秒水素ガス 1 mol を消費する燃料電池の発電量を求めよ。ただし、発電効率は 33% であるとせよ。

解答 : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-285.84 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) - (298.15 \text{ K}) \times (-266.16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -2.0648 \times 10^5 \text{ J} = -206.48 \text{ kJ}$

この燃料電池は毎秒 ΔG の 33% を電力に変換できるので、出力は $206.48 \text{ kJ s}^{-1} \times 0.33 = 68.14 \text{ kW}$

15. 金属結晶を考える。完全な結晶中では原子が規則正しく配列しているが、実在の結晶には原子があるべきところに存在せず空孔になっている場所や、本来存在するべきでない場所に存在することがある。これを格子欠陥（点欠陥）と呼ぶ。

(a) 結晶中に N 個の格子点が存在するし、このうちの n 箇所が空孔になっているときの空孔の配置の場合の数を求めよ。(b) この空孔を持つ結晶と完全結晶のエントロピーの差を求めよ。(c) 1 個の空孔が生成されるのに必要なエネルギーを E_f としたとき、 N 個の格子点中の n 箇所が空孔になった結晶と、空孔がまったく存在しない結晶のギブズエネルギーの差を表せ。

解答 :

(a) 全体で N 個ある格子点から n 個を選び出せばよいので、

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

(b) 完全結晶のエントロピーは 0 なので、

$$\Delta S = k \ln W = k [\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!]$$

(c) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = nE_f - kT [\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!]$

16. 銅の結晶格子中に 1 個の空孔が生成されるのに必要なエネルギーが $2.1 \times 10^{-19} \text{ J}$ であるとき、 25°C において 10^{10} 個の格子点中に (a) 1000 個および (b) 10^6 個の空孔が生じたときのギブズエネルギー変化をそれぞれ求めよ。

ヒント : $x \gg 1$ のとき、スターリングの近似式 $\ln x! \approx x \ln x - x$ を用いることができる。

解答 : 問題 15 より、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = nE_f - kT [\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!]$

また、

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

(a)

$$\begin{aligned}\Delta G &= nE_f - kT[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] \\ &= 10^3 \times (2.1 \times 10^{-19} \text{ J}) - 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times (4.19 \times 10^{-14}) \\ &= -4.18 \times 10^{-14} \text{ J} < 0\end{aligned}$$

(b) $\Delta G = 1.68 \times 10^{-13} \text{ J} > 0$