

2.25 式(2.65)より

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (2.9979 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})}{(4.00 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (1.602 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}})} = 3.10 \text{ eV}$$

$$E_A = N_A \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \left( 2.9979 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)}{(4.00 \times 10^{-7} \text{ m})} = 2.99 \times 10^5 \text{ J} = 299 \text{ kJ}$$

2.26 式(2.76)より,  $\Delta m = E/c^2$  となるから, 式(2.62)を用いて単位変換すると

$$\frac{\Delta m}{m_e} = \frac{E}{c^2 m_e} = \frac{(200 \times 10^6 \text{ eV}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})} = 391$$

電力  $P$ , モル質量  $M$ , 重さ  $w$  とし, 単位変換して計算すると,

$$\frac{w}{t} = \frac{PM}{EN_A} = \frac{(10^9 \text{ J s}^{-1}) \times (235 \text{ g mol}^{-1})}{(200 \times 10^6 \text{ eV}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} = 0.0122 \text{ g s}^{-1} = 12.2 \text{ mg s}^{-1}$$

※このような核分裂反応は人類が制御できない素反応である. 参考までに, C-Cの結合エネルギーは 3.8 eV, 水素結合のエネルギーは 0.1 ~ 0.4 eV である. 通常の化学反応のエネルギーは主にこれらの化学結合の組み替えによるものであり, 質量欠損によるものではない.

2.27 式(2.79)を mol あたりに書き換え, 代入すると

$$\frac{N_{\text{linear}}}{N_{\text{random}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{linear}} - E_{\text{random}}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(3500 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right) = 0.244$$

2.28 ピークでは存在確率  $F$  が速度  $v$  に依存しないので  $\frac{dF(v)}{dv} = 0$  となる. そこで式(2.100)を  $v$  で微分して

$$\frac{d}{dv} \left[ v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \right] = 2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) - \frac{mv^3}{k_B T} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = 0$$

$$2\alpha = \frac{m\alpha^3}{k_B T} \quad (\because \alpha = v \text{ (at } \frac{dF(v)}{dv} = 0))$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\text{題意より } \alpha_{\text{Ar}} = \sqrt{\frac{2 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{(39.95 \text{ g mol}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ kg g}^{-1})}} = 353 \text{ m s}^{-1}$$

## 第3章

3.7 a) 孤立系, b) 閉鎖系, c) 閉鎖系, d) 閉鎖系, e) 開放系, f) 開放系, g) 開放系

ただし, b), c), d) は場合によっては開放系になる. また d) は光輻射がなければ, 孤立系であると考えられる.

3.8 示強変数.  $cV = n$  (示強変数  $\times$  示量変数 = 示量変数)

3.9 式(3.14)を微分して極小位置  $r_{\min}$  を求めると,

$$\frac{du}{dr} = 4\varepsilon \left( -\frac{12\sigma^{12}}{r_{\min}^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r_{\min}^7} \right) = 0, \quad 2\sigma^6 = r_{\min}^6, \quad r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$$

これを式(3.14)に代入して

$$u_{\min}(r_{\min}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^6 \right] = 4\varepsilon \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = -\varepsilon$$

3.10

$$\delta q_{\text{rev}} = \frac{5}{2}P dV + \frac{3}{2}V dP = \left( \frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial V} \right)_P dV + \left( \frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial P} \right)_V dP$$

となる。係数比較して

$$\left( \frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial V} \right)_P = \frac{5}{2}P, \quad \left( \frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial P} \right)_V = \frac{3}{2}V.$$

これをさらに微分すると

$$\left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial V} \right)_P \right)_V = \frac{5}{2} \neq \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial P} \right)_V \right)_P = \frac{3}{2}$$

よって、 $\delta q_{\text{rev}}$  は不完全微分である。

理想気体の状態方程式を用いて、 $T$  を  $P$  と  $V$  の関数で表し、問題文の式に代入すると

$$\frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nR\delta q_{\text{rev}}}{PV} = \frac{5nR}{2V} dV + \frac{3nR}{2P} dP = \left( \frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial V} \right)_P dV + \left( \frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial P} \right)_V dP$$

となる。係数比較して

$$\left( \frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial V} \right)_P = \frac{5nR}{2V}, \quad \left( \frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial P} \right)_V = \frac{3nR}{2P}$$

これをさらに微分すると

$$\left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial V} \right)_P \right)_V = 0 = \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial P} \right)_V \right)_P$$

よって、 $\delta q_{\text{rev}}/T$  は完全微分である。

3.11

理想気体は、273 K、1 atm で  $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。0.5 atm では  $22.4 \times 2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。

・定圧等温膨張

$$dT=0 \text{ より, } \Delta U(T)=0.$$

$$\begin{aligned} w &= -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV = -P_{\text{ex}}(V_2 - V_1) \\ &= -(0.5 \text{ atm}) \times (1.013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1}) \times (22.4 \times 2 \text{ dm}^3 - 22.4 \text{ dm}^3) \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3}) = -1134 \text{ J} \end{aligned}$$

$$q = \Delta U - w = 1134 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = 0$$

・等温可逆膨張

$$\Delta U(T) = 0$$

$$\begin{aligned} q = -w &= \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= (1 \text{ mol}) \times \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \times (273 \text{ K}) \times \ln \left( \frac{0.5 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \right) = 1573 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = 0$$

3.12  $dP=0$  では、式(3.30)より

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}\bar{U} &= \Delta_{\text{vap}}\bar{H} - P\Delta_{\text{vap}}\bar{V} \\ &= \left(40.6 \text{ kJ mol}^{-1}\right) - \left(1 \text{ atm} \times \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}\right) \times \left(3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}\right) \times 10^{-3} \text{ kJ J}^{-1} \\ &= 37.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

3.13 この熱量計の熱容量を  $C$  とすると、 $\frac{w}{M} \times (-\Delta_c \bar{H}) = C\Delta T$  となる。グルコースを 1、安息香酸を 2 とすると、

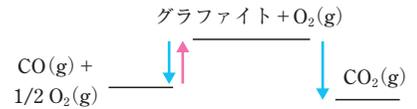
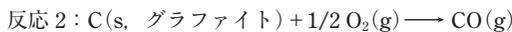
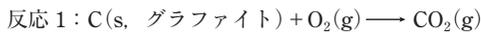
$$\begin{aligned}\Delta_c \bar{H}_1 &= -\frac{\Delta T_1 M_1}{w_1} \times C = -\frac{\Delta T_1 M_1}{w_1} \times \frac{w_2 \times (\Delta_c \bar{H}_2)}{\Delta T_2 M_2} = \frac{(1.09 \text{ K}) \times (180.16 \text{ g mol}^{-1}) \times (0.953 \text{ g}) \times (-3226 \text{ kJ mol}^{-1})}{(0.746 \text{ g}) \times (2.36 \text{ K}) \times (122.12 \text{ g mol}^{-1})} \\ &= -2808 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

また、電気エネルギーとの関係は式(2.54)より、 $\omega_{\text{elec}} = EIt = C\Delta T = \frac{w_2 \times (\Delta_c \bar{H}_2)}{\Delta T_2 M_2} \Delta T_1$

$$t = \frac{w_2 \times (-\Delta_c \bar{H}_2)}{\Delta T_2 M_2} \Delta T_1 \times \frac{1}{EI} = \frac{(0.953 \text{ g}) \times (3226 \text{ kJ mol}^{-1}) \times (1.09 \text{ K})}{(2.36 \text{ K}) \times (122.12 \text{ g mol}^{-1}) \times (100 \text{ V}) \times (10 \text{ A})} \times \frac{1000}{1 \text{ k}} = 11.6 \text{ s}$$

3.14 標準昇華エンタルピー、標準融解エンタルピー、標準蒸発エンタルピーを示す。昇華は融解と蒸発過程を合わせたものであるから、ヘスの法則より、 $\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = \Delta_{\text{fus}}H^\ominus + \Delta_{\text{vap}}H^\ominus$

3.15 この反応は次の 2 つの反応に分けることができる。



反応 1 の標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\ominus_1$  は、式(3.33)より  $\text{CO}_2(\text{g})$  の標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2(\text{g}))$  に等しく、

$$\Delta_r H^\ominus_1 = \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\ominus(\text{C(s)}) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1} - 0$$

となり、発熱反応である。同様に、反応 2 は、

$$\Delta_r H^\ominus_2 = \Delta_f H^\ominus(\text{CO(g)}) - \Delta_f H^\ominus(\text{C(s)}) = -110.53 \text{ kJ mol}^{-1} - 0$$

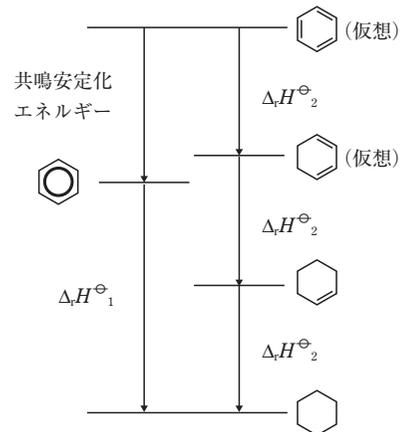
となる。題意の反応は、右図に示すように反応 1 と反応 2 の逆反応の和であるから、化学量論係数も考慮して  $\Delta_r H^\ominus = 2(\Delta_r H^\ominus_1 - \Delta_r H^\ominus_2) = -565.96 \text{ kJ mol}^{-1}$  と得られる。CO の標準モル燃焼エンタルピー (standard molar enthalpy of combustion)  $\Delta_c H^\ominus$  は、 $\text{CO(g)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$  の  $\Delta_r H^\ominus$  に等しいので、 $\Delta_c H^\ominus = -282.98 \text{ kJ mol}^{-1}$

3.16  $\Delta_r H^\ominus_1 = \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6) - 3\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2) = (-123.1 - 82.93 - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -206.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

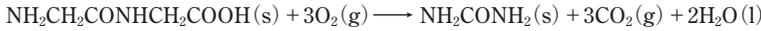
$$\Delta_r H^\ominus_2 = \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_8) - \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2)$$

$$= (-123.1 - (-7.11) - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -116.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$3\Delta_r H^\ominus_2 = (-348 \text{ kJ mol}^{-1})$  は 3 つの二重結合の水素化の標準反応エンタルピーと考えられる。したがって、 $3\Delta_r H^\ominus_2 - \Delta_r H^\ominus_1 = -142 \text{ kJ mol}^{-1}$  は、3 つの二重結合の相互作用エンタルピー、すなわち共鳴エネルギーを表す。



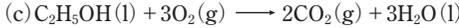
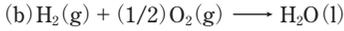
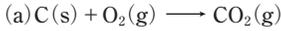
3.17 化学量論的に化学反応式は次のようになる。



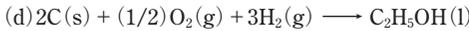
式(3.32)より

$$\begin{aligned} \Delta_c H &= n\Delta_c \bar{H} = n(\Delta_f H_{\text{urea}} + 3\Delta_f H_{\text{CO}_2} + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f H_{\text{GG}} - 3\Delta_f H_{\text{O}_2}) \\ &= \frac{1\text{g}}{132.12\text{g mol}^{-1}} \times [-333.51 + 3 \times (-393.51) + 2 \times (-285.83) - (-747.7) - 3 \times 0] \text{kJ mol}^{-1} = -10.1 \text{kJ} \end{aligned}$$

3.18 それぞれの燃焼の反応式は



となる。エタノールの生成反応は



と書け、 $d) = 2a) + 3b) - c)$ となるから

$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = 2\Delta_c H^\ominus(\text{C}(\text{s})) + 3\Delta_c H^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_c H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -277.69 \text{kJ mol}^{-1}$$

(d)の反応は  $\Delta_r v_{\text{gas}} = 0 - (1/2 + 3) = -7/2$  であるので、

$$\Delta_r U^\ominus = \Delta_r H^\ominus - \Delta_r v_{\text{gas}} RT = \left(-277.69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-\frac{7}{2}\right) \times \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) \times (298 \text{K}) \times \left(\frac{1\text{k}}{1000}\right) = -269.02 \text{kJ mol}^{-1}$$

※化学反応式に気体状態で現れる化学種のみに対して、その化学量論係数の差を  $\Delta_r v_{\text{gas}}$  とすると、 $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r U^\ominus + \Delta_r v_{\text{gas}} RT$  となる。たとえば、 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  では、 $\Delta_r v_{\text{gas}} = 0 - (2 + 1) = -3$  となる。

3.19 抵抗は温度一定に保たれており、 $\delta q = 0$  であるため、 $\Delta S = 0$ 。一方、冷却水は抵抗から、電気エネルギー  $IE\Delta t$  に相当する熱をもらうが、十分量あるため、實際上温度変化はない。したがって、冷却水(=外界)のエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}}/T = IE\Delta t/T = I^2 R \Delta t/T = (10 \text{A})^2 \times (10 \Omega) \times (10 \text{s}) / (298 \text{K}) = 33.6 \text{J K}^{-1}$$

3.20  $T$ 一定条件では  $dU(T) = 0$ 。したがって、 $\frac{dS}{dP} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{TdP} = \frac{dU - \delta w_{\text{rev}}}{TdP} = \frac{-\delta w_{\text{rev}}}{TdP} = \frac{P_{\text{ex}} dV}{TdP} = \frac{PdV}{TdP}$ 。

ここで理想気体では、 $dT=0$  のとき  $d(PV) = PdV + VdP = d(nRT) = 0$  となるので、 $PdV = -VdP$  として代入

すると  $\frac{dS}{dP} = -\frac{V}{T} = -\frac{nR}{P}$  となる。これを積分して

$$\int dS = -nR \int \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3.21 可逆(断熱)のとき、 $q = q_{\text{rev}} = 0$ 。式(3.23)より  $\Delta S = 0$ 。

断熱であるので  $q_{\text{surr}} = -q = 0$ 。式(3.23)より  $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ 。

可逆であるので、 $\Delta S_{\text{total}} = 0$  (または  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} = 0$ )。

$\Delta S$  は状態関数であるので、断熱自由膨張の  $\Delta S$  は等温可逆膨張系の  $\Delta S$  に等しい。また  $dT=0$  ( $\because dU(T)$ )

$\equiv \delta q + \delta w = 0$ ) だから、式(3.23)と式(3.26)から  $\Delta S \equiv \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$ 。一方、断熱であるので  $q_{\text{surr}} = -q$

$= 0$  で、式(3.23)より  $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ 。したがって、 $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} > 0$  となり、式(3.24)により、不可逆であると結論できる。

## 3.22

孤立系では  $\delta q_{\text{total}} (\equiv \delta q + \delta q_{\text{surr}}) = 0$ ,  $\delta w_{\text{total}} (\equiv \delta w + \delta w_{\text{surr}}) = 0$  であるから, 熱力学第一法則(式(3.22))により, 孤立系の内部エネルギー変化は  $dU_{\text{total}} = 0$  となる. 一方, 熱力学第二法則(式(3.23))より,  $dS_{\text{total}} (\equiv dS + dS_{\text{surr}}) > \frac{\delta q_{\text{total}}}{T}$  と与えられるが, 孤立系では  $\delta q_{\text{total}} = 0$  であるから,  $dS_{\text{total}} > 0$ (式(3.24)). つまり, 孤立系のエントロピーは増大し続ける.

ところで, 外界の熱変化は  $\delta q_{\text{surr}} = -\delta q$  で与えられる. また, 外界は無限に大きく, 外界に  $\delta q_{\text{surr}}$  を与える過程は可逆と考えられる. したがって, 式(3.16)より, 外界のエントロピー変化は  $dS_{\text{surr}} = \frac{\delta q_{\text{surr}}}{T} = -\frac{\delta q}{T}$  と得られる. これを先の結果と合わせると,  $dS_{\text{total}} = dS + dS_{\text{surr}} = dS - \frac{\delta q}{T} > 0$  と得られる. これより,  $\delta q - TdS < 0$  となり, 系の自由エネルギーは減少することになる.

※ちなみに,  $T, P$  が一定のとき, 式(3.28)と式(3.20)を代入して,  $\delta q_p - TdS = dH - TdS = dG < 0$  となり, 系のギブズエネルギーが減少することになる. また,  $T, V$  が一定のとき, 式(3.31)と式(3.18)を代入して,  $\delta q_v - TdS = dU - TdS = dA < 0$  となり, 系のヘルムホルツエネルギーが減少することになる.

## 3.23

熱力学第二法則は, 孤立系(=宇宙)のエントロピーは増大し続けることを述べている. 一方, 生物は, 生きている限り個体の秩序を保つためにエントロピーを減少させなければならない. したがって, 生物が生きるためには, 自身のエントロピーの減少以上に外界のエントロピーを増大させなければならない. 外界のエントロピーの増大とは, 自身が熱を発散(外界が熱を吸収)することにほかならない. この熱源は食物(光合成でできた還元物)の酸化のエネルギーに由来する. エントロピーの符号を反対にして考えると, 生物が食物を絶えず摂取するという事は, 負エントロピーを絶えず摂取していることに相当する.

※ちなみに, 平衡とは, (生物と外界をあわせた)孤立系のエントロピーが最大になったときであり, 生物では死を意味する. 生物を(動的な)平衡状態としてとらえて表現する人も多いが, それは間違っている. 一見, 大きな変化がないように見えるのは定常であるからである. 定常( $dG < 0$ )と平衡( $dG = 0$ )は根本的に異なるのである.

## 3.24

これは図 3.7 で  $P_2 = 0$  の不可逆過程に相当する. 断熱より  $q = 0$ . 自由膨張より,  $w = 0$ (式 3.2).

熱力学第一法則(式(3.22))より  $dU = 0$ . 式(3.15)より  $\Delta H \equiv \Delta U + \Delta(PV) = 0$ .

$\Delta S$  は状態関数であるので, 可逆膨張の  $\Delta S$  と等しい.  $dU = 0$  だから  $dT = 0$ . 式(3.23)と式(3.26)から

$$\Delta S \equiv \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$dT = 0 \text{ の条件で式(3.20)より } \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right).$$

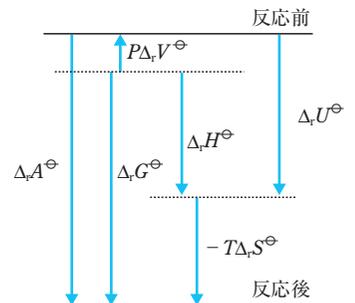
## 3.25

問題文の表より, 反応に関係する熱力学量は右図のようになる.

$$\begin{aligned} \textcircled{1} -w_{PV} &= P_{\text{ex}} \Delta V^{\ominus} = P_{\Delta_r} V^{\ominus} = \Delta_r v_{\text{gas}} RT \\ &= 2 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (1 \text{ k}/1000) \\ &= 4.96 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} -q_p &= -\Delta_r H^{\ominus} = -[\Delta_r H^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) + 2\Delta_r H^{\ominus}(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_r H^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}))] \\ &= -[2 \times (-278 \text{ kJ mol}^{-1} - 393 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1263 \text{ kJ mol}^{-1})] \\ &= 79 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\textcircled{3} -\Delta_r U^{\ominus} = -(\Delta_r H^{\ominus} - P_{\Delta_r} V) = -(-79 \text{ kJ mol}^{-1} - 4.96 \text{ kJ mol}^{-1}) = 84 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\textcircled{4} \Delta_r S_{\text{surr}} = -q_p/T = -\Delta_r H/T = -[(-79 \text{ kJ mol}^{-1})/(298.15 \text{ K})] \times 1000 = 265 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{5} \Delta_r S^\ominus &= \{2\Delta \bar{S}^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) + 2\Delta \bar{S}^\ominus(\text{CO}_2(\text{g}))\} - \Delta \bar{S}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})) \\ &= 2 \times (161 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 214 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - 264 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 486 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{6} -\Delta_r G^\ominus &= -(\Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus) \\ &= -[(-79 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298.15 \text{ K}) \times (486 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})/1000] = 224 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

なお、現実には、酵母が生育のために⑥のエネルギーの一部を利用し、発熱量も  $-\Delta_r H^\ominus$  より小さくなる。

**3.26** 3.12 節より、 $\bar{U} = E_K = \frac{3}{2}P\bar{V} = \frac{3}{2}RT$  (式(2.49))。また式(3.15)より  $\bar{H} = U + P\bar{V} = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$ 。つまり、理想気体では、 $U$  も  $H$  も  $T$  だけの関数となる。式(3.40)より  $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$ 、式(3.38)より  $\bar{C}_P = \frac{5}{2}R$  となる。したがって、 $\bar{C}_P = \bar{C}_V + R$  となる。

**3.27** この過程を、①  $20^\circ\text{C}$  の  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  を  $99.6^\circ\text{C}$  まで昇温し、②  $99.6^\circ\text{C}$  で沸騰させ、③  $99.6^\circ\text{C}$  の  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  を  $20^\circ\text{C}$  まで降温させたと考え、全過程のエンタルピーは次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} \bar{H}_{20^\circ\text{C}} &= \Delta_{20^\circ\text{C} \rightarrow 99.6^\circ\text{C}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} + \Delta_{\text{vap}} \bar{H} + \Delta_{99.6^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \\ &= (\bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}) \Delta T + \Delta_{\text{vap}} \bar{H} \\ &= [(75.291 - 33.58) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \times [(99.6 - 20) \text{ K}] / (1000 \text{ J kJ}^{-1}) + 40.657 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 44.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**3.28**  $H \equiv U + PV$  を  $dT=0$  の条件で、 $V$  で微分すると、 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V + P$  となる。ここで、理想

気体の場合、 $U = (3/2)RT$  であるので、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 。また、 $PV = nRT$  より、 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$ 、つまり

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V = -\frac{nRT}{V} = -P$  となるので、 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V + P = 0$  となる。

$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  だから、 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 。また、 $dU(T,V)$  が完全微分であるので、オイラーの交換関

係式  $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  が成り立つ。ここで、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  を代入し、 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$  となる。

**3.29** 式(3.39)と式(3.42)より

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \int \bar{C}_P dT = n(\bar{C}_V + R) \Delta T \\ &= (0.5 \text{ mol}) \times (20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (393 \text{ K} - 298 \text{ K}) / (1000 \text{ J kJ}^{-1}) = 1.38 \text{ kJ} \end{aligned}$$

式(3.29)より、 $q = 1.38 \text{ kJ}$

$$\text{式(4.40)より } \Delta U = n \int \bar{C}_V dT = (0.5 \text{ mol}) \times (20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (393 \text{ K} - 298 \text{ K}) / (1000 \text{ J kJ}^{-1}) = 0.99 \text{ kJ}$$

$$\text{式(3.22)より } w = \Delta U - q = 0.99 \text{ kJ} - 1.38 \text{ kJ} = -0.39 \text{ kJ}$$

**3.30**  $\bar{C}_P$  が温度に依存しないとすれば、式(3.39)より、

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1) \bar{C}_P$$

と得られる。これを式(3.33)に代入して

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta_r \bar{C}_P \quad (1)$$

が得られる。ここで、

$$\Delta_r \bar{C}_P \equiv \sum \nu \bar{C}_P(\text{生成物}) - \sum \nu \bar{C}_P(\text{反応物})$$

式(1)をキルヒホッフの法則(Kirchhoff's law)といい、 $\Delta_r H^\ominus(T_2)$  を求める場合に頻繁に用いられる。

**3.31** 反応は  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

式(3.32)をエントロピーにも適用し、式(3.43)を考慮すると

$$\begin{aligned} \Delta_c S_{373} &= 2\left(\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} + \int_{\ln 298}^{\ln 373} \bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}} d\ln T\right) - 2\left(\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2} + \int_{\ln 298}^{\ln 373} \bar{C}_{P,\text{H}_2} d(\ln T)\right) - \left(\bar{S}^\ominus_{\text{O}_2} + \int_{\ln 298}^{\ln 373} \bar{C}_{P,\text{O}_2} d(\ln T)\right) \\ &= (2\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - 2\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2} - \bar{S}^\ominus_{\text{O}_2}) + (2\bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}} - 2\bar{C}_{P,\text{H}_2} - \bar{C}_{P,\text{O}_2}) \ln \frac{373}{298} \\ &= (2 \times 188.83 - 2 \times 130.684 - 205.138) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\ &\quad + \left[ (2 \times 33.58 - 2 \times 28.824 - 29.355) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \right] \times \ln \frac{373}{298} \\ &= -93.30 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(cf. 問題 3.30)

**3.32** 温度上昇が可逆、非可逆にかかわらず系のエントロピー変化は式(3.44)より、

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_V}{T} dT = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} \bar{C}_V d\ln T = \bar{C}_V \ln \frac{373 \text{K}}{273 \text{K}} = 0.312 \bar{C}_V$$

となる。一方、可逆のとき、孤立系(宇宙)のエントロピー変化はゼロであるので、 $\Delta S_{\text{surr, rev}} = -\Delta S$ となる。しかし、外界の  $100^\circ\text{C}$  の熱源に接して、非可逆的に温度上昇した場合、外界の熱の変化量は  $-\bar{C}_V \Delta T = -(100 \text{K}) \times \bar{C}_V$  となるが、外界は無限に広く温度変化はないと考えるので外界のエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}} = \frac{-q_V}{T_{\text{surr}}} = -\frac{\bar{C}_V \Delta T}{T_{\text{surr}}} = -\bar{C}_V \frac{100 \text{K}}{373 \text{K}} = -0.276 \bar{C}_V$$

となる。つまり、この非可逆系において孤立系のエントロピーは  $0.312 \bar{C}_V - 0.276 \bar{C}_V = 0.036 \bar{C}_V$  だけ増加する。

**3.33**  $C_P$  は一般には温度の関数であり、一定ではない。したがって、例えば、圧力が一定という条件で考えれば、いくつかの温度で定圧熱容量  $C_P$  を測定し図 3.11 のように、 $C_P/T$  を  $T$  に対してプロットしたグラフで、 $T_1$

から  $T_2$  の間までの曲線の下を占める面積を求める ( $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$ )。

ただし、温度範囲が狭く、 $C_P$  が一定と考えられる場合には、右図のように  $S$  は  $T$  に対して対数的に増加するため、ある温度で  $C_P$  を測定し、 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} d(\ln T) = C_P \ln(T_2/T_1)$  より求めることもできる。

**3.34** 式(3.58)を用いて、初めの状態(1)と終わりの状態(2)で整理すると、 $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1}$  となる。題意の数値、および 2 原子分子の  $\gamma = \frac{7}{5}$  (式

(3.61))を代入して、 $T_2 = (298 \text{K}) \times (20)^{0.4} = 988 \text{K} = 715^\circ\text{C}$  となる。

**3.35** 独立変数を  $(V, T)$  から  $(P, T)$  に変える問題である。

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  となり、 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \neq 0$  なので  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  であれば、

$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$  となる。

