

第4章

4.6 式(4.1)より, $q_1 (= q_H) = -w_1 = T_H \Delta S_H$. 式(4.4)と式(4.6)より, $q_3 = -w_3 = T_L \Delta S_H$. 式(4.9)より $w_{\text{rev}} = w_1 + w_3 = -\Delta S_H (T_H - T_L)$.

※ちなみに, これらの関係より, $\epsilon_{\text{max}} \equiv \frac{-w_{\text{rev}}}{q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$ と得られる.

4.7 循環過程であるので, 熱力学第二法則より $\Delta S = \frac{q_{L,\text{rev}}}{T_L} + \frac{q_{H,\text{rev}}}{T_H} = 0$ となるので,

$$q_{H,\text{rev}} = -q_{L,\text{rev}} \left(\frac{T_H}{T_L} \right) \quad (1)$$

また, 熱力学第一法則より

$$\Delta U = q_{L,\text{rev}} + q_{H,\text{rev}} + w_{\text{rev}} = 0 \quad (2)$$

となるので, 式(2)に式(1)を代入して, $w_{\text{rev}} = -q_{L,\text{rev}} \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right)$ となる. これより, $\epsilon_{\text{max}} \equiv \frac{q_{L,\text{rev}}}{w_{\text{rev}}} = \frac{q_{L,\text{rev}}}{q_{L,\text{rev}} \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right)}$

$= \frac{T_L}{T_H - T_L}$ と得られる. カルノーサイクルの逆回転の場合は, T_H と T_L の差が小さい方が, 効率がよくなる.

4.8 ① $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r S^\ominus = 2\bar{S}^\ominus_{\text{CO}_2} + 3\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{S}^\ominus_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 3\bar{S}^\ominus_{\text{O}_2}) = [(2 \times 213.74 + 3 \times 69.91) - (160.7 + 3 \times 205.138)] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -138.90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

② $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$\Delta_r S^\ominus = \bar{S}^\ominus_{\text{H}^+} + \bar{S}^\ominus_{\text{OH}^-} - \bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} = [(0 + (-10.75)) - (69.91)] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -30.66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

4.9 外界の熱移動は可逆であり, 化学反応の反応熱 q_P (=標準反応エンタルピー) 分だけ外界は熱を失うことになるので,

$$\Delta S^\ominus_{\text{surr}} = -\frac{q_P}{T} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T} \text{ と与えられる. } \Delta_r S^\ominus_{\text{total}} = \Delta_r S^\ominus + \Delta S^\ominus_{\text{surr}} = \Delta_r S^\ominus - \frac{\Delta_r H^\ominus}{T} \geq 0 \text{ となる}$$

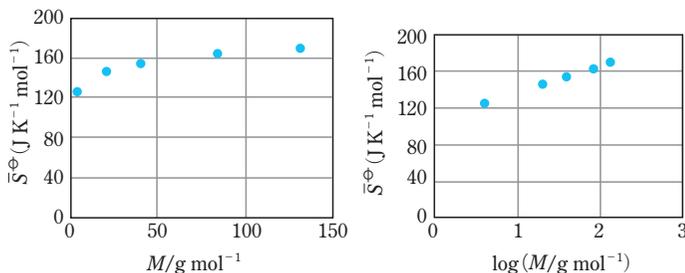
から, 熱力学第二法則により $\Delta_r S^\ominus_{\text{total}} > 0$ となれば, 反応は(標準状態で)自発的に進行する. $\Delta_r S^\ominus_{\text{total}} = 0$ では平衡となる. また, $\Delta_r S^\ominus_{\text{total}} < 0$ の場合には, 逆反応が自発的に進行する. ところで, 標準反応ギブズエネルギーを $\Delta_r G^\ominus \equiv -T \Delta_r S^\ominus_{\text{total}}$ とおくと(5.2節), 非常に重要な関係式 $\Delta_r G^\ominus \equiv \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$ が得られる.

4.10 $\Delta_{\text{mix}} S = -R(0.79 \ln 0.79 + 0.20 \ln 0.20 + 0.01 \ln 0.01) = 4.60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta_{\text{mix}} G = -T \Delta_{\text{mix}} S = -(298 \text{ K}) \times (4.60 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (1 \text{ K}/1000) = -1.37 \text{ KJ mol}^{-1}$$

4.11 炭素-水素間の結合の自由度が大きくなり, C-H結合の数が増加することにより, 分子の振動の仕方(場合の数 W)が多くなり, エントロピーは増大する.

4.12 \bar{S}^\ominus をモル質量 M に対してプロットすると, 対数関係が予測される. そこで, $\log(M/\text{g mol}^{-1})$ に対して \bar{S}^\ominus をプロットすると, 比例関係が認められる. このことより, 希ガスの \bar{S}^\ominus は $\log(M/\text{g mol}^{-1})$ に対して線形に増大すると結論できる.



エントロピーの分子論的解釈はボルツマンの式 $S = k_B \ln W$ (式(4.23)) に基づいて考える. いま, 並進のエ

エネルギー(運動エネルギー)は式(2.86) $\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ で与えられるので、分子質量 m が増大すれば(あるいは体

積 $V=a^3$ が増大すれば)、エネルギー幅は小さくなり、エントロピーは増大する。

実際、(導出は省くが)統計熱力学によると分子のエントロピー S を分配関数 Q で表すと、

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + \ln Q \right]$$

となる。一方、5.8.2節 **発展5.2** で示すように単原子理想気体の分配関数は

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N$$

で表される。したがって

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3N}{2T}$$

となる。この2つの関係を S の関係式に代入し、mol あたりで表現すると ($R = k_B N_A$),

$$\bar{S}^\ominus = \frac{3}{2} k_B N_A + k_B N_A \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + k_B N_A \ln \bar{V} - k_B \ln N_A! = \frac{3}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \bar{V} \right] - k_B \ln N_A!$$

スターリングの公式(式(1.55)) ($\ln N_A! = N_A \ln N_A - N_A$) を用いると ($M = N_A m$),

$$\bar{S}^\ominus = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right] = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right]$$

となり、 \bar{S}^\ominus が $\ln(M/g \text{ mol}^{-1})$ と線形関係にあることが示される。

4.13 アセトンの \bar{S}^\ominus は分子内の C-C 結合のまわりのメチル基の自由回転のために、トリメチレンオキシドの \bar{S}^\ominus より大きい。つまり、トリメチレンオキシドの環の構造が比較的堅いため、環内の原子の動きが制限されている。堅い方がエネルギーを受け取る能力が小さいということもできる。

4.14 炭化水素のような疎水的分子が水に溶解するとき(水のネットワークを形成している水素結合を切り)、炭化水素分子の表面に沿った形でならば熱運動が抑えられた形で炭化水素分子を包み込む。このため、 $\Delta_{\text{diss}} S^\ominus < 0$ となる。

一方、両親媒性分子の疎水性部分はエネルギー的により不安定な水と接触の面積を減らすために、互いに集まってクラスターを形成しようとする結果、自由に動ける水分子の数が増え、 $\Delta_{\text{diss}} S^\ominus > 0$ となる。

※疎水性相互作用(hydrophobic interaction)を疎水結合とよぶこともあるが、水との接触を避けるように集まっただけであり、特別な結合があるわけではないので、疎水結合というよび方は好ましくない。

4.15 T, P 一定では $\Delta_{\text{diss}} G = \Delta_{\text{diss}} H - T \Delta_{\text{diss}} S$ である。題意より、硝酸アンモニウムや尿素の水への溶解反応は $\Delta_{\text{diss}} G < 0$, $\Delta_{\text{diss}} H > 0$ となる。したがって、 $\Delta_{\text{diss}} S > 0$ でなければならない。尿素の場合、6つの水素結合が可能で、水と強く結合をする。このため、水分子間の水素結合ネットワークが破壊され、自由な水分子の数が増え、エントロピーは増加する。尿素が保湿クリームに加えられているのもこの水素結合力による。しかし、高濃度の尿素をタンパク質溶液に加えると、水分子はほとんど尿素との結合に使われる。このため、タンパク質は変性する。塩も水和に水を使い、水分子間の水素結合ネットワークを破壊するため、 $\Delta_{\text{diss}} S > 0$ となる。