

- 【1】(PV 仕事の計算) 18 g の水が、100℃、1 気圧で水蒸気になるときの仕事量を求めよ。水の体積は無視せよ。気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。
- 【2】次の変化では、エントロピーの増大/減少する方向であるかを答えよ。解は系の選び方に依るので、必要であればどの系で考えたかも説明すること。生命現象にかかわるエントロピーの算出には無理があるが、ある一面をとらえて議論してみよ。
- (a) フラスコ中で、ある溶液とある溶液から沈殿を発生させた。(b) エチレンを重合させた。  
 (c) やかんの水を湯にした。(d) 光合成により  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  から、糖  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  が得られた。  
 (e) リンゴを食べた。(f) 生卵がゆで卵になった(温度を一定)。(g) ヘリウム風船を割った。  
 (h) 二酸化炭素ボンベを一気に開いたところ、一部の気体がドライアイスになった。  
 (i) 絵の具を混ぜた。(j) レゴのブロックで家を作った。(k) 書類をシュレッダーにかけた。
- 【3】エチレンに水素添加する反応式について、反応にかかわる  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta S_f^\circ$ 、 $\Delta G_f^\circ$  を求めよ。教科書 p.117, 132, 152 の諸表を利用せよ。また、 $\text{C}_2\text{H}_4$  の  $S^\circ$  は  $219.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。
- $$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$$
- (a)  $\Delta H_f^\circ$  項について：水素添加熱は、C-C の  $\pi$  結合と H-H 結合の切断に必要なエネルギーと、2 個の C-H 結合の生成から発熱するエネルギーの差で定まる。つまり結合解離エネルギー(結合エンタルピー)からの概算も可能である。p.91 の表からこれを概算してみよ。なお、残念ながら本反応の  $\Delta H_f^\circ$  との一致はあまりよろしくないが、水素添加熱は通常発熱であることは確認できる。
- (b)  $\Delta S_f^\circ$  項について：分子数が減る反応では、系の乱雑さは減ると考えられるか、増えると考えられるか。本反応の  $\Delta S_f^\circ$  はその一般的規則に則っているか。
- (c) 本反応の進行可能性について、エンタルピー的には(右辺へ進む/左辺へ進む)と考えられ、エントロピー的には(右辺へ進む/左辺へ進む)と考えられる。正しい方を選べ。
- (d) (c)において、エンタルピーとエントロピーとが相反する予想を示すとき、反応の進行可能性については、どのような熱力学的物理量を考えたらよいか。
- (e) この反応は、右へ進行するか、左へ進行するかを答えよ。
- 【4】金の気化熱は、原子間結合を切るために大きく吸熱であり、 $\Delta H = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。また、金の気化に伴うエントロピー変化は、原子の獲得する自由度が大きいために激しく増加であり、 $\Delta S = 124 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  である。沸騰とは、 $\Delta H$  と  $T\Delta S$  が釣り合った平衡状態である。金の沸点を求めよ。
- 【5】(物質の温度変化による  $\Delta S$  の計算) 1 気圧一定で、18 g の 0℃ の氷を 100℃ の水蒸気にするときのエントロピー変化  $\Delta S$  を求めよ。100℃における水の気化熱  $40653.4 \text{ J mol}^{-1}$ 、0℃における氷の融解熱  $6009.9 \text{ J mol}^{-1}$ 、水の比熱は一定で  $75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とせよ。
- 【6】(理想気体の  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  計算) 2.5 モルの理想気体が、300 K で 15 L を占めている。この気体を定温で膨張させ 0.5 気圧とした。この状態変化に伴うエントロピー変化とギブズ自由エネルギー変化を求めよ。
- 【7】水素の燃焼にかかわる  $\Delta G_f^\circ$  を求めよ(教科書 p.152)。水素ガスと酸素ガスを封入して 10 年間待った化学者がいた。その混合気体からは少しの水分子も検出できなかったという。反応の進行可能性と、反応が実際に進行するかどうかは、別の要因で決まっている。それを考察せよ。教科書 p.192。
- 【8】 $\Delta H$  のうち、有効に取り出せる仕事量 ( $-w_{av}$ ) は  $\Delta G$  である。電池は、 $-\Delta G$  を起電力  $E$  に変換する装置であると定義できる。すなわち、 $-\Delta G^\circ = nFE^\circ$  ( $F$  はファラデー定数;  $n$  は出入りする電子数)。もし、 $\text{H}_2 | 2\text{H}^+ || 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}$  という燃料電池が存在するならば、電池内反応を示すことにより、この電池の起電力を予想せよ。まず、電池反応は水素の燃焼に相当することを示せ。 $n=2$  に注意せよ。(無電流電極電位(起電力)測定は、 $\Delta G$  を実測するための簡便かつ信頼性が高い手法の一つである)