

第6章 第7章 解答

問 20 (1) 最初と終わりの状態のみによって決まり、経路によらない物理量のこと。

例 内部エネルギー  $U$

(2) 温度を 1 K 上げるために必要な熱量のこと。

例 定容モル熱容量  $C_{V,m}$

問 21 圧力 体積

力 距離

電気量 電圧

問 22 (1)  $C_6H_6 + (15/2)O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$

(2) ヘスの法則を用いる。  $3 \times (-290) + 6 \times (-390) - 50 = -3260 \text{ kJ/mol}$

(ヘスの法則や反応熱の考え方は高校化学の熱化学と同様である。ただしエンタルピーの符号に注意すること。)

問 23  $\Delta U = Q = nC_{v,m} \times (T_2 - T_1)$

問 24  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V = nC_{p,m} \times (T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$

$PV_1 = nRT_1$   $PV_2 = nRT_2$  より  $P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$  さらに  $n = 1.0$

よって  $\Delta U = C_{p,m} \times (T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1) = (C_{p,m} - R) \times (T_2 - T_1) = 3/2 \times R(T_2 - T_1)$

問 25  $\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 40.7 \text{ kJ} - p(V(\text{気}) - V(\text{液}))$

気体の体積  $V(\text{気}) = 22.4 \text{ L} \times (373 / 273) = 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

液体の体積  $V(\text{液}) = 18 \text{ mL}$  よって  $V(\text{気}) - V(\text{液}) \approx V(\text{気})$

$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 40.7 \text{ kJ} - 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \times 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 40.7 \text{ kJ} - 3.10 \text{ kJ} = 37.6 \text{ kJ}$

問 26 (1) 気体の状態方程式より  $T = 240 \text{ K}$

(2)  $-w = nRT \ln (V_B / V_A)$  より  $w = 2.3 \text{ kJ}$

(3)  $\Delta S = Q/T = w/T = nR \ln (V_2 / V_1) = 9.6 \text{ JK}^{-1}$

(4)  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$  より  $1 \times 10^6 \times (1 \times 10^{-3})^\gamma = 0.1 \times 10^6 \times (1 \times 4 \times 10^{-3})^\gamma$

$1 = 0.1 \times 4^\gamma$   $2\gamma \ln 2 = \ln 10$   $\gamma = 1.66\dots$

問 27 (1) 経路 A の式を用いて  $\Delta S = 20 \text{ J/K}$

(2)  $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$  より  $p_1 / p_2 = V_2 T_1 / (V_1 T_2) = 3.0$

(3) 経路 B の式を用いる。  $C_{p,m} = C_{v,m} + R$ , および(2)の結果  $p_1 / p_2 = V_B / V_1 = 3.0$  も用いる。  $\Delta S = 20 \text{ J/K}$  (経路が異なっても  $\Delta S$  は同じ値となる。)

問 28 (1)  $p_A = p n_A / (n_A + n_B)$      $p_B = p n_B / (n_A + n_B)$

(2)  $\Delta S_A = n_A R \ln [(n_A + n_B) / n_A]$

問 29 (1)  $p\Delta V = nR\Delta T = 3.0 \times 10^4 \times 8.3 \times 10^{-2} = 2.5 \times 10^3 \text{ J}$

(2)  $\Delta H = \int_{300}^{600} nC_{p,m} dT = 1.0 \times 21 \times (600 - 300) = 6.3 \times 10^3 \text{ J}$

別解  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = 3/2 nR\Delta T + p\Delta V = 3.7 \times 10^3 + 2.5 \times 10^3 = 6.2 \times 10^3 \text{ J}$

(3)  $\Delta S = nC_{p,m} \ln (T_2 / T_1) = 1.0 \times 21 \times \ln (600 / 300) = 14.5 \dots = 15 \text{ J K}^{-1}$

問 30 (1)  $\Delta G = \Delta_v H - T_v \Delta_v S$      $\Delta G = 0$

(2)  $\Delta S = 6.0 \times 10^3 / 273 = 22 \text{ J/K}$      $\Delta G = 0$

問 31 (1)  $\Delta S_{\text{水}} = 4.2 \times 100 \times \ln (350 / 293) = 74.6 \text{ J K}^{-1}$

(2)  $Q = -4.2 \times 100 \times (350 - 293) = -23940 \text{ J}$      $\Delta S_{\text{熱源}} = Q / T = -23940 / 350 = -68.4 \text{ J K}^{-1}$

(3)  $\Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{熱源}} = 6.2 \text{ J K}^{-1} (> 0)$  この変化は不可逆過程である。

問 32 ア : < イ > ウ < エ < オ >

問 33  $\Delta_r G = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -4.1 \times 10^5 - 300 \times 75 = -4.3 \times 10^5 \text{ J}$ 。

$\Delta_r G$  の値が負なので自発的に進む。