問　題　解　答

第 1 章　序　章

1.1 ニュートンの運動方程式$m\mathrm{d}^2x/\mathrm{d}t^2 = -mg$の両辺を t で積分すると

$$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = -gt + C$$

$t = 0$ で $v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = v_0$ の条件を上式に入れると，$C = v_0$. よって

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = -gt + v_0 \qquad (1)$$

この式をもう一度 t で積分すると

$$x = -gt^2/2 + v_0t + C' \qquad (2)$$

$t = 0$ で $x = x_0$ とすると，$C' = x_0$ であるから

$$x = -gt^2/2 + v_0t + x_0 \qquad (3)$$

$t = 0$ で，質点が高さ h で静止していたとすれば $x_0 = h$, $v_0 = 0$ であるから(1), (2)は

$$v = -gt \qquad x = -gt^2/2 + h \qquad (4)$$

上の第 2 式で $x = 0$ として，地表に到達した瞬間の時刻は$t = \sqrt{2h/g}$．この t を第 1 式に代入して地表における速度は$v = -\sqrt{2gh}$．

1.2　前問の式(1), (3)に $t = 0$ における位置と速度 $v_0 = v_0$, $x_0 = 0$ を入れると

$$x = -gt^2/2 + v_0t \qquad v = -gt + v_0$$

最高点では $v = 0$ であるから，そのときの時刻は上の第 2 式より $t = v_0/g$．この t を第 1 式に入れて，最高点の座標は$h = -v_0{}^2/(2g) + v_0{}^2/g = v_0{}^2/(2g)$．一方，エネルギー保存則により, 最高点での位置エネルギーmghは, 初期の運動エネルギーに等しいから $mgh = (1/2)mv_0{}^2$，よって$h = v_0{}^2/(2g)$ となり，前の結果と一致する．

1.3　A と C の温度を水銀温度計 B で測るものとする．(1) A と B を接触させて熱平衡（A ~ B）にしたときの水銀の体積を V_A とする．(2) 次に B を C に接触させて熱平衡（B ~ C）にしたときの水銀の体積を V_C とする. A と B の温度が等しいときは $V_\mathrm{C} = V_\mathrm{A}$ のはずである．したがって，(1), (2)の操作の後で，B の状態は変わっていない．よって熱力学第 0 法則により，A ~ C である．

第 2 章　気　体

2.1 窒素のモル数は$n = 3.60\times10^{-3}\ \mathrm{kg}/(14.01\times10^{-3}\times2\ \mathrm{kg/mol}) = 0.1285\ \mathrm{mol}$.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1285\ \mathrm{mol}\times8.314\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\times(25+273.2)\ \mathrm{K}}{720\times10^{-6}\ \mathrm{m^3}}$$

$$= 4.42\times10^5\ \mathrm{J\ m^{-3}} = 4.42\times10^5\ \mathrm{Pa} = 4.42\ \mathrm{bar}$$

1 atm = 1.01325 bar であるから，<u>4.42 bar = 4.36 atm</u>.

2.2　(2.2.7)より

$$E = N\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}(2\ \mathrm{atm})(10\ \mathrm{dm^3}) = 30\ \mathrm{dm^3\ atm} = \underline{3.04\times10^3\ \mathrm{J}}$$

ただし，1 $\mathrm{dm^3}$ atm =1.01325×10^2 J　([例題 2.1]参照).

2.3　(2.2.10), (2.2.8)より

$$\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\times8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\times300\ \mathrm{K}}{39.95\times10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}}} = \sqrt{18.73\times10^4\ \mathrm{J\ kg^{-1}}} = \underline{433\ \mathrm{m\ s^{-1}}}$$

$$E = N_\mathrm{A}\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}\times8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\times300\ \mathrm{K} = \underline{3.74\times10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}$$

2.4　(2.3.5), (2.3.2)より $p_i = x_iP = x_i(\sum_{i=1}^{n} n_i)RT/V$，また，(2.3.3)から $x_i(\sum_{i=1}^{n} n_i) = n_i$．これらの式から，分圧は $p_i = n_iRT/V$．これは成分気体 i が単独で全体積 V を占めるときの圧力で

ある．

2.5　前問の結果から，理想混合気体では各成分気体の分圧は，それらが単独で混合気体の全体積を占めるときの圧力に等しいから

$$p_{\mathrm{A}} = 1.0\ \mathrm{atm} \times \frac{400\ \mathrm{cm}^3}{800\ \mathrm{cm}^3} = \underline{0.50\ \mathrm{atm}} \qquad p_{\mathrm{B}} = 3.0\ \mathrm{atm} \times \frac{200\ \mathrm{cm}^3}{800\ \mathrm{cm}^3} = \underline{0.75\ \mathrm{atm}}$$

全圧： $P = p_{\mathrm{A}} + p_{\mathrm{B}} = \underline{1.25\ \mathrm{atm}}$

(2.3.5)より　$x_{\mathrm{A}} = p_{\mathrm{A}} / P = 0.50\ \mathrm{atm} / 1.25\ \mathrm{atm} = \underline{0.40}$　　$x_{\mathrm{B}} = 1 - x_{\mathrm{A}} = \underline{0.60}$

2.6　アンモニアのモル数は $n = 400\ \mathrm{g} / \{(14.01 + 1.008 \times 3)\ \mathrm{g/mol}\} = 23.48\ \mathrm{mol}$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$= \frac{23.48\ \mathrm{mol} \times 8.314 \times 10^{-2}\ \mathrm{dm}^3\ \mathrm{bar\ mol}^{-1}\ \mathrm{K}^{-1} \times (80 + 273.2)\ \mathrm{K}}{(30.5 - 23.48 \times 0.0371)\ \mathrm{dm}^3} - 4.225 \times \left(\frac{23.48}{30.5}\right)^2\ \mathrm{bar}$$

$$= 23.3\ \mathrm{bar} - 2.5\ \mathrm{bar} = \underline{20.8\ \mathrm{bar}}$$

上式で $a = b = 0$ とすると，理想気体では $P = \underline{22.6\ \mathrm{bar}}$.

第 3 章　熱力学第 1 法則

3.1　錘の落下に伴う仕事は $w = mgh = 10\ \mathrm{kg} \times 9.81\ \mathrm{m s}^{-2} \times 1\ \mathrm{m} = 98.1\ \mathrm{m}^2\ \mathrm{kg\ s}^{-2} = 98.1\ \mathrm{J}$

これに相当する熱量は cal 単位で $q = (98.1 / 4.18)\ \mathrm{cal}$ である．よって(3.1.6)から，水温上昇は

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{q}{c_{水} m_{水}} = \frac{(98.1 / 4.18)\ \mathrm{cal}}{1\ \mathrm{cal\ g}^{-1}\ {}^\circ\mathrm{C}^{-1} \times 1000\ \mathrm{g}} = \underline{0.0235\ {}^\circ\mathrm{C}}$$

ただし，水の比熱を $1\ \mathrm{cal\ g}^{-1}\ {}^\circ\mathrm{C}^{-1}$，密度を $1\ \mathrm{g\ cm}^{-3}$ とした．

3.2　どちらの場合も，定温変化であるから，ジュールの法則により $\Delta U = 0$.

(i) (3.4.4)より外界にする仕事は

$$-w_{\mathrm{rev}} = nRT \ln\frac{P_1}{P_2} = 1\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J\ mol}^{-1}\ \mathrm{K}^{-1} \times 300\ \mathrm{K} \times \ln\frac{5\ \mathrm{atm}}{1\ \mathrm{atm}} = \underline{4.01 \times 10^3\ \mathrm{J}}$$

$$q_{\mathrm{rev}} = \Delta U - w_{\mathrm{rev}} = \underline{4.01 \times 10^3\ \mathrm{J}}$$

(ii) 外圧 P_{e} は一定で最後の圧力 P_2 (= 1 atm)に等しいから，(3.1.2)より

$$-w = \int_{V_1}^{V_2} P_{\mathrm{e}} \mathrm{d}V = P_2(V_2 - V_1) = P_2\left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1}\right) = RT\left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$= 8.314\ \mathrm{J\ mol}^{-1}\ \mathrm{K}^{-1} \times 300\ \mathrm{K} \times \left(1 - \frac{1}{5}\right) = \underline{2.00 \times 10^3\ \mathrm{J}}$$

$$q = \Delta U - w = \underline{2.00 \times 10^3\ \mathrm{J}}$$

3.3　気体の変化の前後の状態を(P, T)で指定すると，(i), (ii)ともに，(5 atm, 300 K)と(1 atm, 300 K)である．このように変化の前後の状態が確定しているから，ΔU は一定 (= 0)であるが，熱と仕事は変化の経路(i)と(ii)により異なるから状態量ではない．

3.4　(3.3.1) ~ (3.3.3)において，各気体は 1 mol の理想気体であるから，$n = 1$, $U_{\mathrm{pot}} = 0$.

(i) ネオンは単原子分子であるから，$U = U_{\mathrm{trans}} = (3/2)RT$.

(ii) 窒素は直線状分子であるから, $U = U_{\mathrm{trans}} + U_{\mathrm{rot}} + U_{\mathrm{vib}} = (3/2)RT + (2/2)RT + U_{\mathrm{vib}} = (5/2)RT + U_{\mathrm{vib}}$.

(iii) メタンは非直線状分子であるから, $U = U_{\mathrm{trans}} + U_{\mathrm{rot}} + U_{\mathrm{vib}} = (3/2)RT + (3/2)RT + U_{\mathrm{vib}} = 3RT + U_{\mathrm{vib}}$．ただし，(ii), (iii)で U_{vib} は分子 1 mol の振動エネルギーである．

3.5　(2.4.3)から

$$-w = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)\mathrm{d}V = \left[RT\ln(V-b) + \frac{a}{V}\right]_{V_1}^{V_2} = RT\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

理想気体のときは $a = b = 0$ で，$-w = RT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$．ファン・デル・ワールス気体では，理想気

体に比べて外にする仕事は，$a(1/V_1 - 1/V_2)$ だけ小さい．この仕事は分子間力に逆らって分子を引き離すために使われ，気体の内部エネルギーの増加となる．なお，分子の大きさが考慮されているため，$b \neq 0$.

3.6 C→D で気体が外界からされる仕事と外界から吸収する熱量は

$\Delta w_{\mathrm{CD}} = -P_{\mathrm{e}}(-\Delta V) = (P + \Delta P)\Delta V$ (cf.(3.4.1)),

$\Delta q_{\mathrm{CD}} = \Delta U - \Delta w_{\mathrm{CD}} = \Delta U - (P + \Delta P)\Delta V$ (cf.(3.2.4))

D→C で気体が外界からされる仕事と外界から吸収する熱量は

$\Delta w_{\mathrm{DC}} = -P_{\mathrm{e}}(\Delta V) = -P\Delta V$, $\Delta q_{\mathrm{DC}} = -\Delta U - \Delta w_{\mathrm{DC}} = -\Delta U + P\Delta V$ ． CD が微小過程のとき，すなわち，$\Delta P, \Delta V$ が 0 に近づくとき，$\Delta U, \Delta w_{\mathrm{CD}}, \Delta q_{\mathrm{CD}}, \Delta w_{\mathrm{DC}}, \Delta q_{\mathrm{DC}}$ も 0 に近づく．そのときの，それらの量を $\mathrm{d}P, \mathrm{d}V, \mathrm{d}U, \mathrm{d}'w_{\mathrm{CD}}, \mathrm{d}'q_{\mathrm{CD}}, \mathrm{d}'w_{\mathrm{DC}}, \mathrm{d}'q_{\mathrm{DC}}$ とすると，上の各式は

$$\mathrm{d}'w_{\mathrm{CD}} = (P + \mathrm{d}P)\mathrm{d}V \qquad \mathrm{d}'q_{\mathrm{CD}} = \mathrm{d}U - (P + \mathrm{d}P)\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}'w_{\mathrm{DC}} = -P\mathrm{d}V \qquad \mathrm{d}'q_{\mathrm{DC}} = -\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V$$

これらの式で，2 次の微小量 $\mathrm{d}P\mathrm{d}V$ は無視してよいので，$\mathrm{d}'w_{\mathrm{DC}} = -\,\mathrm{d}'w_{\mathrm{CD}}$, $\mathrm{d}'q_{\mathrm{DC}} = -\,\mathrm{d}'q_{\mathrm{CD}}$.

第 4 章　熱 化 学

4.1 (4.2.7)より $\Delta U = (3/2)nR(T_2 - T_1)$.

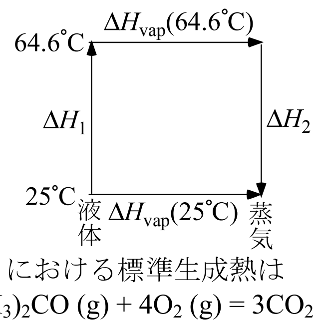
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = (3/2)nR(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1)$$
$$= (5/2)nR(T_2 - T_1) \ .$$
$$-w = q - \Delta U = (3/2)nR(T_1 - T_2) \qquad (\because q = 0)$$

4.2 (4.2.14)と表 4.3 のデータを用いて求めた $C_{P,\mathrm{m}}$ の値を下表に示す.

分子	400 K		1000 K	
	$C_{P,\mathrm{m}}$/J K^{-1} mol^{-1}	$C_{P,\mathrm{m}}/R$	$C_{P,\mathrm{m}}$/J K^{-1} mol^{-1}	$C_{P,\mathrm{m}}/R$
CO	29.76	3.58	32.46	3.91
H_2O	34.66	4.17	40.83	4.91

理想気体近似を用いると $C_{P,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R$. エネルギー等分配則によると，CO は 2 原子分子であるから, $C_{V,\mathrm{m}}$ への寄与は, 並進が(3/2)R と回転が(2/2)R で計 2.5R である. よって $C_{P,\mathrm{m}}$ は並進と回転で 3.5R となる．400 K の 3.58R はこれにわずかに分子振動の効果が加わったものである．1000 K では温度上昇にもなって分子振動の効果がさらに加わり 3.91R となる．同様に, H_2O は非直線状多原子分子であるから, $C_{V,\mathrm{m}}$ への寄与は, 並進が(3/2)R と回転(3/2)R で計 3R, $C_{P,\mathrm{m}}$ は 4R である. 400 K と 1000 K の $C_{P,\mathrm{m}}$ の値は CO の場合と同様に説明される.

4.3 エンタルピー変化は下図のようになるから，$\Delta H_{\mathrm{vap}}(25°\mathrm{C}) = \Delta H_1 + \Delta H_{\mathrm{vap}}(64.6°\mathrm{C}) + \Delta H_2$. 1 g 当たりで計算すると, $\Delta H_1 = (64.6 - 25)\times 2.49$ J g^{-1} = 98.6 J g^{-1}, $\Delta H_2 = (25–64.6)\times 0.76$ J g^{-1} = −30.1 J g^{-1}. $\Delta H_{\mathrm{vap}}(25°\mathrm{C}) = (98.6 + 1.100\times 10^3 - 30.1)$ J g^{-1} = 1.169 kJ g^{-1}. CH_3OH の分子量は 32.04 であるから，求めるモル蒸発熱は 1.169×32.04 kJ mol^{-1} = 37.45 kJ mol^{-1}.



4.4 燃焼反応と 25°C における標準生成熱は

$$(CH_3)_2CO\,(g) + 4O_2\,(g) = 3CO_2\,(g) \quad + \quad 3H_2O\,(l)$$
$$\Delta H_f^{\ominus}/\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \qquad -248.1 \qquad 0 \qquad -393.51\times 3 \qquad -285.83\times 3$$

上の式から 25°C における標準燃焼熱は

$$\Delta H^{\ominus} = \{-(-248.1)-(393.51 + 285.83)\times 3\}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} = \underline{-1789.9\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$$

4.5 水の添加反応と 25°C における標準生成熱は

$$C_2H_4\,(g) + H_2O\,(l) = C_2H_5OH\,(l)$$
$$\Delta H_f^{\ominus}/\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \qquad 52.26 \qquad -285.83 \qquad -277.69$$

上の式から 25°C における標準反応熱は

$$\Delta H^{\ominus} = \{-52.26-(-285.83)-277.69\}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} = \underline{-44.12\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$$

4.6 (4.6.4)と表 4.3 の値を用いて

$$\Delta H(T)=\Delta H_0+\left(0.83\frac{T}{\mathrm{K}}+1.30\times10^{-3}\frac{T^2}{\mathrm{K}^2}+7.33\times10^{5}\frac{T^{-1}}{\mathrm{K}^{-1}}\right)\mathrm{J\ mol^{-1}}$$

T = 298.15 K, ΔH = −282.98 kJ mol^{-1} を上式に代入して，ΔH_0 を求めると，ΔH_0 = −285.80 kJ mol^{-1} となる．この値と上式から 1500 K ではΔH = <u>−281.14 kJ mol^{-1}</u> を得る．

第 5 章　熱力学第 2 法則

5.1 この熱機関の最大効率と実際の効率は

$$e_{\max}=\frac{T_1-T_2}{T_1}=\frac{(773.2-323.2)\ \mathrm{K}}{773.2\ \mathrm{K}}=0.582 \qquad e=\frac{w}{q_1}=0.582\times0.7=0.407$$

よって，必要な熱量は $q_1=\dfrac{w}{0.407}=\dfrac{1\ \mathrm{kJ}}{0.407}=\underline{2.46\ \mathrm{kJ}}$

5.2

$$e=\frac{w}{q_1}=\frac{w}{q_2+w} \quad より \qquad w=\frac{eq_2}{1-e}=\frac{q_2}{1/e-1} \qquad (1)$$

上式から q_2 が一定ならば，e (<1) が最大のとき，w が最小となる．可逆熱機関は e の最大値を与えるから，可逆熱機関で w が最小となる．35°C と 20°C の間ではたらく可逆熱機関の効率は $e=(T_1-T_2)/T_1=(308.2-293.2)\ \mathrm{K}/308.2\ \mathrm{K}=0.0487$．この値と q_2 = 3000 kcal を(1)に代入して，$w=3000\ \mathrm{kcal}/\{(1/0.0487)-1\}=154\ \mathrm{kcal}=\underline{643\ \mathrm{kJ}}$．

5.3 設問の図 5.10 において，$e>e_{\mathrm{rev}}$ とすると，$w'/q>w/q$，すなわち $w'>w$ となる．図で C の順運転によって，高熱源θ_1から低熱源θ_2に移動した熱量 q は C_{rev} の逆運転によってもとにもどされており，熱量は消費されていない．それにもかかわらず $w'-w>0$ の仕事が外界にされている．よって，$e>e_{\mathrm{rev}}$ とすると，第 1 種永久機関不可能の原理（熱力学第 1 法則）が否定される．したがって，$e\le e_{\mathrm{rev}}$ でなければならない．

5.4 前問の結果から

$$e\le e_{\mathrm{rev}} \qquad (1)$$

である．C も可逆熱機関とすると，C を逆運転，C_{rev} を順運転することによって，前問と同様にして次式が導かれる．

$$e\ge e_{\mathrm{rev}} \qquad (2)$$

(1), (2)は同時に成立しなければならないから，$e=e_{\mathrm{rev}}$ となる．すなわち，（任意の二つの）可逆熱機関の効率は等しいから，すべての可逆熱機関の効率は等しくなる．

第 6 章　エントロピー

6.1 トムソンの原理を否定すると，図 5.4 のサイクルが可能となる．すなわち，一つの熱源(温度 T_{e})から熱量 q をとり，それを完全に仕事 w に変えることができる．すなわち

$$w=q>0 \qquad (1)$$

ここでサイクル C に(6.2.7)を適用すると S は状態量であるから，$\Delta S=0$ で

$$0\ge\oint\frac{\mathrm{d}'q}{T_{\mathrm{e}}}$$

熱源の温度 T_{e} は一定だから

$$\oint\frac{\mathrm{d}'q}{T_{\mathrm{e}}}=\frac{1}{T_{\mathrm{e}}}\oint\mathrm{d}'q=\frac{q}{T_{\mathrm{e}}}$$

$T_{\mathrm{e}}>0$ であるから，上の二つの式から

$$q\le0 \qquad (2)$$

(1), (2)は矛盾するから，トムソンの原理を否定することはできない．

6.2 (i) $w=-\displaystyle\int_V^{10V}P\mathrm{d}V=-nRT\int_V^{10V}\frac{\mathrm{d}V}{V}=-nRT\left[\ln V\right]_V^{10V}=-nRT\ln10$．等温であるから，ジュールの法則より$\Delta U=0$．$q=\Delta U-w=nRT\ln10$，$\Delta H=\Delta(U+PV)=\Delta U+\Delta(nRT)=0$．(6.3.3)より

$\Delta S = nR\ln\dfrac{V_2}{V_1} = nR\ln 10$.

(ii) 自由膨張だから，$w = 0$. 始状態と終状態が(i)と同じだから，$\Delta U = \Delta H = 0$，$\Delta S = nR\ln 10$，$q = \Delta U - w = 0$.

6.3 定積変化$(T_0, V_0)\rightarrow(T, V_0)$および定温変化$(T, V_0)\rightarrow(T, V)$を準静的に行うものとする．これに伴うモルエントロピーの変化は

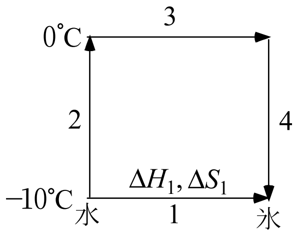
$$\Delta S = \int\frac{\mathrm{d}'q}{T} = \int_{T_0}^{T}\frac{C_V\mathrm{d}T}{T} + \int_{V_0}^{V}\frac{P\mathrm{d}V}{T} = C_V\ln\frac{T}{T_0} + R\int_{V_0}^{V}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\therefore S = S_0 + \Delta S = S_0 + C_V\ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0}$$

6.4 求めるエンタルピーとエントロピーの変化は下図のΔH_1 とΔS_1 である．準静的過程をたどると

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (75.4\times10 - 6008 - 35.6\times10)\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = \underline{-5.61\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}}$$

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = \left(75.4\ln\frac{273.2}{263.2} - \frac{6008}{273.2} + 35.6\ln\frac{263.2}{273.2}\right)\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = \underline{-20.5\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}}$$



6.5 この変化に伴って，外界は $q = -\Delta H = 5.61$ kJ mol の熱を吸収する．したがって，外界のエントロピー変化は$\Delta S_\mathrm{e} \geq \dfrac{5.61\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}}{263.3\ \mathrm{K}} = 21.3\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ ．外界を含めた全系のエントロピー変化は$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_\mathrm{e} \geq (-20.5 + 21.3)\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 0.8\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$．全系は孤立系で，そのエントロピーが増加しているから，不可逆過程である．

6.6 各分子の配向の自由度が 2 であるから，1 mol では区別できるミクロ状態の数は $W = 2^{N_\mathrm{A}}$ となる．よって，これに伴うエントロピーは次のようになる．

$$S = k\ln W = k\ln 2^{N_\mathrm{A}} = R\ln 2 = 5.76\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

6.7 表の値を用いて，25°C における標準エントロピーは

	$C_2H_2(g)$	+	$2H_2(g)$	=	$C_2H_6(g)$
$S^{\ominus}/\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$	200.94		130.684×2		229.60

上の式から 25°C における標準エントロピー変化は

$$\Delta S^{\ominus} = (229.60 - 200.94 - 130.684\times2)\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = \underline{-232.71\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}}.$$

上の反応に伴って分子数が減るので，系の乱雑さは減少するため$\Delta S^{\ominus} < 0$ となる．

第 7 章　自由エネルギー

7.1 問題 **6.2** の解答の結果， $\Delta U = \Delta H = 0$，$\Delta S = nR\ln 10$ を用いて， $\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - T\Delta S = -nRT\ln 10$，$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T\Delta S = -nRT\ln 10$.

7.2 $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$ より $(\partial H/\partial P)_T = T(\partial S/\partial P)_T + V$ ．この式に(7.3.17)を代入すると求める式が得られる．

7.3 ジュールの法則が成り立つから，(7.3.22)より $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P = 0$ ．この式に $P = f(T)/V$ を代入して， $f'(T)/f(T) = 1/T$ ．この式の両辺を積分して $\ln f(T) = \ln T + C$ $\therefore f(T) = C'T$ ，ただし， $C' = e^C$ ．よって，求める方程式は $PV = C'T$ ．これは理想気体の式に相当する．

7.4 (2.4.3)より

$$P=\frac{nRT}{V-nb}-a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{1}$$

この式を(7.3.22)の右辺に用いると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{nRT}{V-nb}+a\left(\frac{n}{V}\right)^2=a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{2}$$

よって，$(\partial U/\partial V)_T>0$ で，その値は分子間力に基づく．この式は定温で分子間力に逆らって気体の体積が膨張すると内部エネルギーが増大することを意味する．一方で，理想気体では(2)で $a=b=0$ の場合に相当するから，$(\partial U/\partial V)_T=0$ となる．これはジュールの法則(4.2.5)である．

第 8 章　開いた系

8.1　T, V 一定では(8.1.9)から $\mathrm{d}A=\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$，全系のヘルムホルツエネルギーは $A=A^{(\alpha)}+A^{(\beta)}$ であるから，T, V を一定に保って，成分 i の微小量δn_iを相βからαに移す仮想変化を考えると，$\delta A=\delta A^{(\alpha)}+\delta A^{(\beta)}=(\mu_i^{(\alpha)}-\mu_i^{(\beta)})\delta n_i$ となる．全系は定温定積で平衡で，$A=\mathrm{mim}$ であるから，$\delta A=0$ となり，$\mu_i^{(\alpha)}=\mu_i^{(\beta)}$ が得られる．

8.2　$\mu(T,P)=\mu^{\ominus}(T)+RT\ln(P/P^{\ominus})$より $(\partial\mu/\partial P)_T=RT/P$．$\mu$はモルギブズエネルギー$G_\mathrm{m}$に等しいから，$(\partial G_\mathrm{m}/\partial P)_T=RT/P$．この式の左辺は(7.3.13)の第 2 式より $V_\mathrm{m}=V/n$ であるから，状態方程式は $PV=nRT$.

8.3　混合気体のギブズエネルギーは

$$G=\sum_i n_i\mu_i{}^*(T,P)+\Delta G_\mathrm{mix}=\sum_i n_i\mu_i{}^*(T,P)+RT\sum_i n_i\ln x_i$$

$$\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}=\mu_i{}^*(T,P)+RT\ln x_i+RT\sum_j n_j\left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial n_i}\right)_{n_j(j\neq i)}$$

$x_j=n_j/\sum_k n_k$ を代入して計算すると上式の第 3 項は 0 になるから(注)

$$\mu_i=\mu_i{}^*(T,P)+RT\ln x_i$$

(注)

$$\sum_j n_j\left(\frac{\partial \ln x_j{}^{(\mathrm{l})}}{\partial n_i}\right)_{n_j(j\neq i)}=\sum_j n_j\frac{1}{x_j{}^{(\mathrm{l})}}\left(\frac{\partial x_j{}^{(\mathrm{l})}}{\partial n_i}\right)_{n_j(j\neq i)}=\sum_j n_j\frac{\sum_k n_k}{n_j}\left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{n_j}{\sum_k n_k}\right)\right]_{n_j(j\neq i)}$$

$$=\sum_k n_k\sum_j\left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{n_j}{\sum_k n_k}\right)\right]_{n_j(j\neq i)}=\sum_k n_k\frac{\sum_k n_k-n_i-\sum_{j(\neq i)}n_j}{(\sum_k n_k)^2}=0$$

最後の変形は偏微分を $j=i$ と $j\neq i$ の場合に分けて行った結果である．

8.4　モル分率は $x(\mathrm{N_2})$ = 3 mol / (3 + 1) mol = 3/4,　$x(\mathrm{O_2})$ = 1 mol / (3 + 1) mol = 1/4.　(8.3.10), (8.3.9), (8.3.12)より

$$\Delta S_\mathrm{mix}=-R\sum_i n_i\ln x_i=-8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\times\{3\ \mathrm{mol}\times\ln(3/4)+1\ \mathrm{mol}\times\ln(1/4)\}=\underline{18.7\ \mathrm{J\,K^{-1}}}$$

$$\Delta G_\mathrm{mix}=RT\sum_i n_i\ln x_i=300\ \mathrm{K}\times(-18.7\ \mathrm{J\,K^{-1}})=\underline{-5.61\ \mathrm{kJ}},\ \Delta A_\mathrm{mix}=\Delta G_\mathrm{mix}-P\Delta V_\mathrm{mix}=\Delta G_\mathrm{mix}=\underline{-5.61\ \mathrm{kJ}}$$

第 9 章　化 学 平 衡

9.1　解離度がαであるから，AB の割合は $1-\alpha$である．全圧を P とすると，モル分率を x として，分圧は

$$p(\mathrm{AB})=x(\mathrm{AB})P=\frac{1-\alpha}{1-\alpha+\alpha+\alpha}P=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P\qquad p(\mathrm{A})=p(\mathrm{B})=x(\mathrm{A})P=\frac{\alpha}{1+\alpha}P$$

$$K_P = \frac{p(\mathrm{A})p(\mathrm{B})}{p(\mathrm{AB})} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\sum_i \nu_i} = K_P(RT)^{-1} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{P}{RT} \qquad \text{(cf. (9.2.13))}$$

9.2　C(黒鉛)は純固相であるから，K_Pの式で無視してよい．よって

$$K_P = \frac{[p(\mathrm{CO})]^2}{p(\mathrm{CO_2})}$$

9.3　(9.2.6)より

$$K_P^{\ominus} = \frac{p(\mathrm{N_2O_4})/P^{\ominus}}{[p(\mathrm{NO_2})/P^{\ominus}]^2} = \frac{p(\mathrm{N_2O_4})P^{\ominus}}{[p(\mathrm{NO_2})]^2}$$

上式で $p(\mathrm{NO_2}) = x_{\mathrm{NO_2}}P,\ p(\mathrm{N_2O_4}) = x_{\mathrm{N_2O_4}}P$ とすると

$$K_P^{\ominus} = \frac{x_{\mathrm{N_2O_4}}P^{\ominus}}{x_{\mathrm{NO_2}}{}^2 P} \qquad \therefore K_x = \frac{x_{\mathrm{N_2O_4}}}{x_{\mathrm{NO_2}}{}^2} = \frac{K_P^{\ominus}}{P^{\ominus}}P$$

この式からPが2倍になるとK_xは2倍になる．

9.4　ファント・ホッフの式(9.5.4)の両辺をT_1からT_2まで積分して

$$\left[\ln K_P^{\ominus}(T)\right]_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H^{\ominus}(T_2)}{RT^2}\mathrm{d}T \qquad \therefore \ln\frac{K_P^{\ominus}(T_2)}{K_P^{\ominus}(T_1)} = -\frac{\overline{\Delta H^{\ominus}}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

ただし，上の第1式の右辺で$\Delta H^{\ominus}(T)$を平均値$\overline{\Delta H^{\ominus}}$に置き換えた．この反応の圧平衡定数は解離圧に等しい．よって

$$\ln\frac{152.7\times10^2}{27.3\times10^2} = \frac{\overline{\Delta H^{\ominus}}}{8.314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}}\left(\frac{1}{676+273.2}-\frac{1}{575+273.2}\right)\mathrm{K^{-1}} \qquad \overline{\Delta H^{\ominus}} = \underline{1.14\times10^2\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}$$

9.5　反応 C(s) + O_2(g) = CO_2(g)において，表4.4から$\Delta H_\mathrm{f}^{\ominus} = -393.51\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$. $\Delta S_\mathrm{f}^{\ominus} = (213.74 - 5.740 - 205.138)\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 2.86\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$.

$\Delta G_\mathrm{f}^{\ominus} = \Delta H_\mathrm{f}^{\ominus} - T\Delta S_\mathrm{f}^{\ominus} = -393.51 - 298.15\times(2.86\times10^{-3})\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} = \underline{-394.36\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}}$

9.6　表4.4より$\Delta G^{\ominus} = \{-394.36 - (-137.17)\}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} = -257.19\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$. $\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K_P^{\ominus}$より，$\ln K_P^{\ominus}(25°\mathrm{C}) = 257.19\times10^3 / (8.3145\times298.15) = 103.75$　$K_P^{\ominus}(25°\mathrm{C}) = 1.14\times10^{45}$

$K_P(25°\mathrm{C}) = \underline{1.14\times10^{45}\ \mathrm{bar^{-1/2}}}$．次に$\Delta H(T)$を(9.6.1)に代入して積分すると

$$\ln K_P^{\ominus} = \frac{1}{8.314}\left\{285.80\times10^3\frac{\mathrm{K}}{T} + 0.83\ln\frac{T}{\mathrm{K}} + 1.30\times10^{-3}\frac{T}{\mathrm{K}} - 3.665\times10^5\left(\frac{\mathrm{K}}{T}\right)^2\right\} + I$$

この式に$T = 298.15$ K, $K_P^{\ominus} = 1.14\times10^{45}$を代入して積分定数$I$を求めると，$I = -11.67$となる．

上式で$T = 873.15$ Kとすると，$K_P^{\ominus}(600°\mathrm{C}) = 2.28\times10^{12}$，$K_P(600°\mathrm{C}) = \underline{2.28\times10^{12}\ \mathrm{bar^{-1/2}}}$.

9.7　この反応は燃焼反応であるから，発熱反応である．実際，問題9.5の式から$\Delta H^{\ominus}(25°\mathrm{C}) = -282.98\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$となる．また，分子数が減る反応である．よって，ル・シャトリエの原理から，高温になると平衡は左に移動する．また，高圧になると平衡は右に移動する．

第10章　相 平 衡

10.1　(1) 液相にはH_2Oの他，CO_2, H^+, HCO_3^-, CO_3^{2-}などがあるが，これらの間に平衡が成立しているので，独立成分はH_2O とCO_2で$c = 2$，相の数は液相と気相で$p = 2$．よって，$f = c - p + 2 = \underline{2}$.

(2) 液相にはH_2Oの他, Ag^+とCl^-およびAgClの固体があり, 見かけの成分は4であるが, $c(Ag^+) = c(Cl^-)$, $Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows$ AgCl(s)の条件があるので, 独立成分はH_2OとAgClで$c = 2$, 相の数は液相と固相で$p = 2$．よって，$f = c - p + 2 = \underline{2}$.

(3) 液相にはH_2Oの他, H^+, Cl^-, Ag^+, NO_3^-, AgCl(s)があり, 見かけの成分は6であるが, $c(H^+) + c(Ag^+) = c(Cl^-) + c(NO_3^-)$（電気的中性の条件）および$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows$ AgCl(s)が成立しているので, 独立成分はH_2O, HCl, $AgNO_3$, AgClで$c = 4$, 相の数は液相と固相で$p = 2$. よって,

$f = c - p + 2 = \underline{4}$.

10.2　表から水の 373.15 K における蒸発熱は 40.656×10^3 J mol^{-1} で，そのときの蒸気圧は 1 atm である．88°C の蒸気圧を P とすると，(10.2.10)から

$$\log\frac{P}{1\,\mathrm{atm}} = -\frac{40.656\times10^3\ \mathrm{J\,mol^{-1}}}{2.303\times8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}}\left(\frac{1}{361.15}-\frac{1}{373.15}\right)\mathrm{K^{-1}}$$

$$P = 0.647\ \mathrm{atm}$$

10.3　Br_2= 159.8 であるから，$\Delta H_{\mathrm{sub}} = 3.88\times10^4$ J mol^{-1}．(10.2.10)でΔH_{vap}をΔH_{sub}に置き換えた式を用いて

$$\log\frac{P}{2.09\times10^3\ \mathrm{Pa}} = -\frac{3.88\times10^4\ \mathrm{J\,mol^{-1}}}{2.303\times8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}}\left(\frac{1}{266.0}-\frac{1}{252.2}\right)\mathrm{K^{-1}}$$

$$P = 5.46\times10^3\ \mathrm{Pa}$$

第 11 章　溶　液

11.1　(8.3.7)から式 (8.3.9) ~ (8.3.13)が得られる．(11.1.2)に同様な変形をすると，理想溶液についても次の諸式が成立する．

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} = RT\sum_i n_i \ln x_i^{(\mathrm{l})} \qquad \Delta S_{\mathrm{mix}} = -R\sum_i n_i \ln x_i^{(\mathrm{l})} \qquad \Delta H_{\mathrm{mix}} = \Delta V_{\mathrm{mix}} = \Delta U_{\mathrm{mix}} = 0$$

11.2　全圧を P, 気相における成分 i のモル分率を $x_i^{(\mathrm{g})}$とすると，$p_i = x_i^{(\mathrm{g})}P$. この式を(11.1.8)に代入すると

$$x_i^{(\mathrm{g})}P = p_i{}^* x_i^{(\mathrm{l})} \qquad \therefore \ln x_i^{(\mathrm{g})} = \ln x_i^{(\mathrm{l})} + \ln(p_i{}^*/P) \qquad (1)$$

平衡状態では各成分の液相と気相の化学ポテンシャルが等しいから，気相を理想混合気体として，(11.1.1)から，$\mu_i^{(\mathrm{l})} = \mu_i^{(\mathrm{g})} = \mu_i{}^{*(\mathrm{g})}(T,P) + RT\ln x_i^{(\mathrm{g})}$．この式に(1)を代入して

$$\mu_i^{(\mathrm{l})} = \alpha + RT\ln x_i^{(\mathrm{l})} \qquad \alpha = \mu_i{}^{*(\mathrm{g})}(T,P) + RT\ln(p_i{}^*/P) \qquad (2)$$

成分 i の純液体では，$x_i^{(\mathrm{l})} = 1,\ \mu_i^{(\mathrm{l})} = \mu_i{}^{*(\mathrm{l})}$ である．これらの条件を(2)の第 1 式に代入すると $\mu_i{}^{*(\mathrm{l})} = \alpha$ が得られる．よって $\mu_i^{(\mathrm{l})} = \mu_i{}^{*(\mathrm{l})} + RT\ln x_i^{(\mathrm{l})}$ となる．

11.3　(11.1.8)より四塩化炭素の分圧は $p(CCl_4) = 1.53\times10^4$ Pa$\times$(1/4) = 3.825×10^3 Pa
(11.1.9)の前の式より全圧は P = [$2.65\times10^4\times$(3/4) + $1.53\times10^4\times$(1/4)] Pa = 2.37×10^4 Pa.
求めるモル分率は $x(CCl_4) = p(CCl_4)/P$ = $\underline{0.161}$.

11.4　成分 A, B の溶液にギブズ-デュエムの式を適用すると

$$n_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})} + n_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = 0 \qquad \therefore \mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = -(n_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})}/n_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})})\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})} = -(x_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})}/x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})})\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})}$$

T, P 一定では，(11.2.1)より $\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})} = RT\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})}/x_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})}$．よって

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = -RT\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})}/x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = RT\mathrm{d}x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})}/x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})}$$

ただし，$x_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})} + x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = 1,\ \mathrm{d}x_{\mathrm{A}}^{(\mathrm{l})} = -\mathrm{d}x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})}$ を用いた．上式を T, P 一定で積分して $\mu_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = C(T,P) + RT\ln x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})}$．ただし，$C(T, P)$は $x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})}$ に依らない積分定数である．上式で $C(T, P) = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus(\mathrm{l})}(T, P)$とおくと(11.2.2)が得られる．

11.5　水素のように溶解度の小さい気体では，溶解度は気相の分圧に比例するから，10 atm の下で 1 dm^3 の水に 0.0182 atm$^{-1}\times$10 atm$\times$1 dm^3 = 0.182 dm^3 の水素が溶解する．ただし，これは 0°C, 1 atm に換算した体積である．0°C, 1 atm で気体のモル体積は 22.4 dm^3 mol^{-1} であるから，この水素のモル数は n_{B} = 0.182 dm^3 / 22.4 dm^3 mol^{-1} = 8.13×10^{-3} mol. よって，水素のモル濃度は $\underline{8.13\times10^{-3}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}}$.

11.6　$C_6H_{12}O_6$ = 180 であるから，グルコースのモル分率は $x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = \dfrac{36.0/180}{250/18+36.0/180} = 0.0142$

(11.3.1)より $p_{\mathrm{A}}{}^* - p_{\mathrm{A}} = p_{\mathrm{A}}{}^* x_{\mathrm{B}}^{(\mathrm{l})} = 3.565\times10^3\times0.0142\ \mathrm{Pa} = \underline{50.6\ \mathrm{Pa}}$.

m_{B} = (36.0/180)$\times$(1000/250) mol kg^{-1} = 0.8 mol kg^{-1} であるから，近似式(11.3.3)を用いると

$\Delta p_{\mathrm{A}} = M_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}}{}^* m_{\mathrm{B}} = 18\times10^{-3}\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}\times3.565\times10^3\ \mathrm{Pa}\times0.8\ \mathrm{mol\,kg^{-1}} = \underline{51.3\ \mathrm{Pa}}$.

11.7　溶媒と溶質の質量を $w_{\mathrm{A}}, w_{\mathrm{B}}$，溶質のモル質量を M_{B} とすると，質量モル濃度 m_{B} は

$m_B = \dfrac{w_B / M_B}{w_A}$．この式と(11.3.4)から，$M_B = \dfrac{w_B}{w_A}\dfrac{K_b}{\Delta T_b} = \dfrac{0.358\,\mathrm{g}\times 2.37\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}}{225.0\,\mathrm{g}\times 0.015\,\mathrm{K}} = 251\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

分子を S_n とすると，$n = 251/32.07 = 7.83$，よって分子式は S_8 である．

11.8　表 11.2 のデータを用いて$\Delta T_f = (178.8 - 162.5)$°C = 16.3°C．凝固点降下についても，前問の沸点上昇の場合と同様な式が成り立つので

$M_B = \dfrac{w_B}{w_A}\dfrac{K_f}{\Delta T_f} = \dfrac{0.026\,\mathrm{g}\times 37.8\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}}{0.402\,\mathrm{g}\times 16.3\,\mathrm{K}} = 150\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$．よって，分子量は <u>150</u> である．

11.9　(11.4.4)よりポリイソブチレンのモル質量は

$$M_B = \frac{RT}{\Pi}\rho_B = \frac{8.314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\times 298.2\,\mathrm{K}\times 3.42\,\mathrm{kg\,m^{-3}}}{116\,\mathrm{Pa}} = 73.1\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}$$

よって，平均分子量は 7.31×10^4 となる．なお，$\mathrm{Pa = N\,m^{-2} = J\,m^{-3}}$ である．

11.10　(11.3.6)より血液の質量モル濃度の実効値は $m_B\,(\mathrm{eff}) = \Delta T_f / K_f = 0.56\,\mathrm{K} / 1.86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}} = 0.301\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$. $0.301\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ の溶質の溶解によって水の体積に変化がないとすれば，血液の実効モル濃度は $c_B\,(\mathrm{eff}) = 0.301\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$．よって(11.4.3)より

$\Pi = c_B(\mathrm{eff})RT = 0.301\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}\times 0.0821\,\mathrm{dm^3\,atm\,mol^{-1}\,K^{-1}}\times 309\,\mathrm{K} = \underline{7.6\,\mathrm{atm}}$．グルコースの分子量は 180 であるから，濃度 $0.301\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ のグルコース水溶液 $1\,\mathrm{dm^3}$ 中には $0.301\times 180 = \underline{54\,\mathrm{g}}$ のグルコースを含む．

11.11　$CaCl_2 = 111.0$ であるから，この溶液の質量モル濃度は

$m_B = (0.553/111.0)\times(1000/100)\,\mathrm{mol\,kg^{-1}} = 0.0498\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$．(11.3.6)よりこの溶液の有効濃度は $m_B(\mathrm{eff}) = \Delta T_f / K_f = 0.159\,\mathrm{K}/1.86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}} = 0.0855\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$．よって

$i = m_B(\mathrm{eff})/m_B = 0.0855/0.0498 = \underline{1.72}$

第 12 章　電　池

12.1　(i) 酸化反応と還元反応は $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$　　$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$

電池図と標準起電力は　Pt, H_2 | HCl(aq) | Cl_2, Pt,　$E^\ominus = (1.35827 - 0)\,\mathrm{V} = \underline{1.35827\,\mathrm{V}}$

$\Delta G^\ominus = -zFE^\ominus = -2\times 9.64853\times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}\times 1.35827\,\mathrm{V} = \underline{-262.106\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$

(ii) 以下，(i)と同様に　$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$　　$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$

Zn | $ZnCl_2$(aq) | Cl_2, Pt　　$E^\ominus = \{1.35827 - (-0.7618)\}\,\mathrm{V} = \underline{2.1201\,\mathrm{V}}$

$\Delta G^\ominus = -2FE^\ominus = \underline{-409.12\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$

(iii)　$H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$　　$2AgCl(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Cl^-(aq)$

Pt, H_2 | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag　$E^\ominus = (0.22233 - 0)\,\mathrm{V} = \underline{0.22233\,\mathrm{V}}$

$\Delta G^\ominus = -2FE^\ominus = \underline{-42.903\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$

(iv)　$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$　　$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$

Zn | Zn^{2+} ‖ Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt　　$E^\ominus = \{0.151 - (-0.7618)\}\,\mathrm{V} = \underline{0.913\,\mathrm{V}}$

$\Delta G^\ominus = -2FE^\ominus = \underline{-176\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$

12.2　電池反応の式は　$Fe^{2+} + Ag^+ = Fe^{3+} + Ag$

(12.3.14)より起電力の式は　$E = E^\ominus - \dfrac{RT}{F}\ln\dfrac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})a(Ag^+)}$

各イオンの活量が 1 のときは $E = E^\ominus$ となる．表 12.1 の数値を用いて

$E = (0.7996 - 0.771)\,\mathrm{V} = \underline{0.029\,\mathrm{V}}$

12.3　この電池は金属－難溶性塩電極 Cl^- |AgCl(s) | Ag と気体電極 Cl^- | Cl_2(g), Pt の組み合わせで，また，溶液は HCl(aq)で共通である．標準電極電位（25°C）は表 13.1 の数値を用いて

$E^\ominus = 1.35827\,\mathrm{V} - 0.22233\,\mathrm{V} = 1.13594\,\mathrm{V}$

この電池の反応は

左 の 極	$Ag + Cl^- = AgCl(s) + e^-$
右 の 極	$(1/2)Cl_2(g) + e^- = Cl^-$
電池反応	$Ag + (1/2)Cl_2(g) = AgCl(s)$　　(1)

12.4　(12.3.13), (12.3.8), (13.3.9)より

$\Delta G^\ominus = -zFE^\ominus = -1\times 9.64853\times 10^4\ \mathrm{C\,mol^{-1}}\times 1.13594\ \mathrm{V} = -109.60\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$\Delta S^\ominus = -(\partial \Delta G^\ominus/\partial T)_P = zF(\partial E^\ominus/\partial T)_P$

$= 1\times 9.64853\times 10^4\ \mathrm{C\,mol^{-1}}\times(-5.95\times 10^{-4}\ \mathrm{V\,K^{-1}}) = -57.4\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$

$\Delta H^\ominus = \Delta G^\ominus + T\Delta S^\ominus = (-109.60 - 298.15\times 57.4\times 10^{-3})\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} = -126.71\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

上の$\Delta G^\ominus$, $\Delta S^\ominus$, $\Delta H^\ominus$は 1 atm, 25°C における電池反応(1)の値である．一方，表 4.4 のデータから，1 bar, 25°C における同じ反応の値は

$\Delta G^\ominus = \Delta G_f^\ominus(\mathrm{AgCl(s)}) = -109.79\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$　$\Delta H^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\mathrm{AgCl(s)}) = -127.07\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$\Delta S^\ominus = S^\ominus(\mathrm{AgCl(s)}) - S^\ominus(\mathrm{Ag\,(s)}) - (1/2)S^\ominus(\mathrm{Cl_2(g)})$

$= (96.2 - 42.55 - 223.07/2)\ \mathrm{J\,mol^{-1}} = -57.9\ \mathrm{J\,mol^{-1}}$

これらの値は起電力の測定から得られた値とよく一致している．なお，1 atm と 1 bar というわずかな圧力の相違に基づく効果は小さい．

12.5　電池は Pt | Fe^{2+}, Fe^{3+} || Hg^{2+}, Hg_2^{2+} | Pt．表 12.1 より $E^\ominus = (0.920 - 0.771)\ \mathrm{V} = 0.149\ \mathrm{V}$.

(12.3.17), (13.3.15)より $\ln K_a = \dfrac{zF}{RT}E^\ominus = \dfrac{1}{0.02569\ \mathrm{V}}\times 0.149\ \mathrm{V} = 5.80$

$$K_a = \frac{a(\mathrm{Fe^{3+}})[a(\mathrm{Hg_2}^{2+})]^{1/2}}{a(\mathrm{Fe^{2+}})a(\mathrm{Hg^{2+}})} = 3.3\times 10^2$$

12.6　純金属 M の化学ポテンシャルは

$\mu(\mathrm{M}) = \mu_\mathrm{M}^*$　(1)

ただし，記号*は純粋を表す．H^+の化学ポテンシャルは，(11.6.5)から

$\mu(\mathrm{H^+}) = \mu^\ominus(\mathrm{H^+}) + RT\ln a(\mathrm{H^+})$と表されるが，$a(\mathrm{H^+}) = 1$ であるから

$\mu(\mathrm{H^+}) = \mu^\ominus(\mathrm{H^+})$　(2)

次に，溶液中の H_2 は溶液上部の気相中の H_2 と平衡にある．よって

$\mu(\mathrm{H_2, soln}) = \mu(\mathrm{H_2, gas}) = \mu^\ominus(\mathrm{H_2, gas}) + RT\ln[P(\mathrm{H_2})/\mathrm{atm}]$　(3)

ただし，(8.3.4)を用い，$P^\ominus = 1$ atm とした．上式で水素の圧力は 1 atm であるから

$\mu(\mathrm{H_2, soln}) = \mu^\ominus(\mathrm{H_2, 1atm})$　(4)

(1) ~ (4)は化学ポテンシャルの一般式 $\mu = \mu^\ominus + RT\ln a$ において，$a(\mathrm{M}) = a(\mathrm{H^+}) = \mu(\mathrm{H_2, soln}) = a(\mathrm{H_2, 1\,atm}) = 1$ としたことに相当する．また，(12.3.13), (12.4.1)より

$E^\ominus(\mathrm{M}^{z+} \mid \mathrm{M}) = -\Delta G^\ominus/(z_+F) = -[\mu_\mathrm{M}^* + z_+\mu^\ominus(\mathrm{H^+}, a=1) - \mu^\ominus(\mathrm{M}^{z+}) - (z_+/2)\,\mu^\ominus(\mathrm{H_2, 1atm})]/(z_+F)$

12.7　標準電極電位の定義により電池と電池反応は

Pt, H_2 (1 atm) | H^+ (a=1) || Fe^{2+} | Fe

$Fe^{2+} + H_2\,(1\ \mathrm{atm}) = Fe + 2H^+\ (a = 1)$　$E_1^\ominus = -0.447$ V　(1)

Pt, H_2 (1 atm) | H^+ (a=1) || Fe^{3+}, Fe^{2+} |Pt

$2Fe^{3+} + H_2\,(1\ \mathrm{atm}) = 2Fe^{2+} + 2H^+\ (a = 1)$　$E_2^\ominus = 0.771$ V　(2)

Pt, H_2 (1 atm) | H^+ (a=1) || Fe^{3+} | Fe

$(2/3)Fe^{3+} + H_2\,(1\ \mathrm{atm}) = (2/3)Fe + 2H^+\ (a = 1)$　$E_3^\ominus$

(2)×(1/3) + (1)×(2/3)より

$(2/3)Fe^{3+} + H_2\,(1\ \mathrm{atm}) = (2/3)Fe + 2H^+\ (a = 1)$　$E_3^\ominus = (0.771 - 0.447\times 2)/3\ \mathrm{V} = \underline{-0.041\ \mathrm{V}}$