

4.3 熱力学第二法則，エントロピー

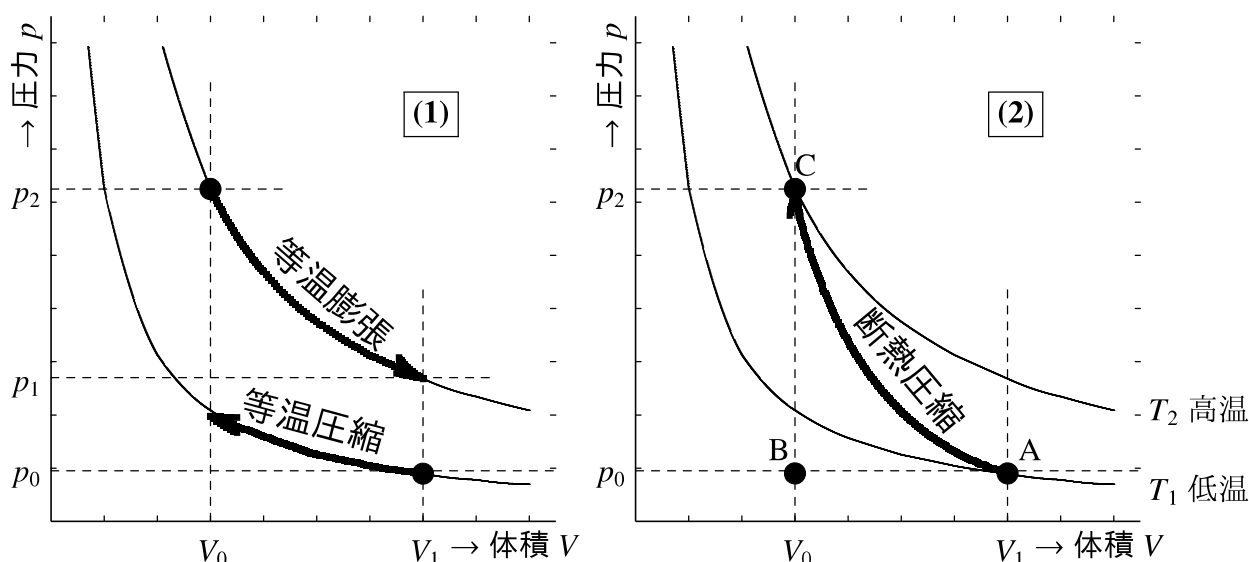
断熱系 **adiabatic system**

理想気体の状態方程式により，(1) での内部エネルギー変化を求めると

$$\Delta E = q - nRT \ln \frac{V_j}{V_i} \quad (186)$$

で表されることは既に述べた．ここで， q は温度変化を打ち消すため外界と受け渡した熱エネルギーを表す．系と外界で熱平衡が維持しながら，ピストンをゆっくりスライドする． p - V ダイアグラムは下左のように等温曲線に沿って圧縮，膨張する．

一方，外界から q の受け渡しがないプロセスを (2) という．熱エネルギーの授受が起こらないようピストンを迅速にスライドする．このとき，下右の p - V ダイアグラムのように断熱圧縮すると圧力と温度の両方が上昇する．



(3) によれば，化学反応の内部エネルギー変化は反応経路にかかわらず一定である．これは，熱力学第一法則 $\Delta E = q + w$ を意味しており，熱エネルギーの授受と仕事の授受はどのように選んでもよい．

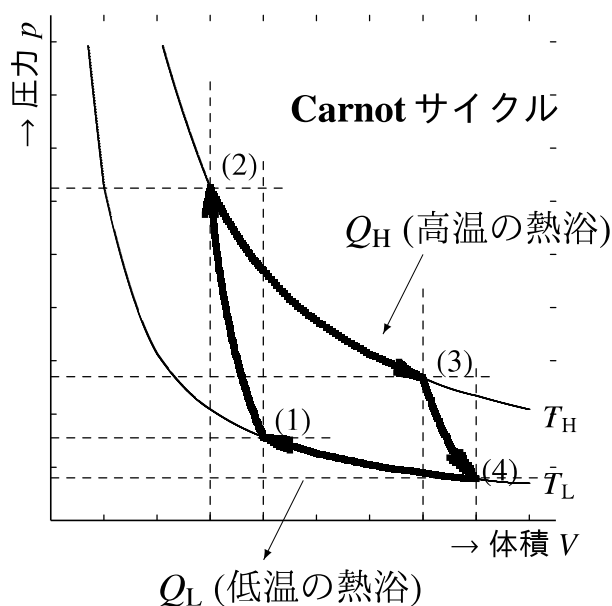
$$\Delta_{A \rightarrow C} E = \Delta_{A \rightarrow B} E + \Delta_{B \rightarrow C} E = p_0 \Delta V + V_0 \Delta p = p_2 V_0 - p_0 V_1$$

断熱圧縮による内部エネルギー変化は，圧縮仕事のすべてが系（物質）の温度変化に使われたことを表す．

日本で大陸から太平洋に季節風が吹くとき，低圧力の山間部から高圧力の地上（山形，埼玉，岐阜など）に気団が吹き下ろされたとき，断熱圧縮によって気団の温度が上昇し，農作物などに熱害を及ぼす．これをフェーン現象という．

日照が強く，地上や海上の気団が熱せられて膨張して軽くなり，上昇気流を発生することで気団が圧力の低い上空に移動したとき，断熱膨張によって気団の温度が低下し，飽和水蒸気量の低下により雲が発生する．いわゆる積乱雲，入道雲の発生メカニズムである．

Carnot サイクル



Nicola ^{カルノー}Carnot (1796–1832 仏) は, Watt 蒸気機関における熱効率の改善に注目し, その理論的根拠について研究した.

Carnot は高温の熱浴から低温の熱浴へ熱エネルギーが移動するとき, 物体が膨張したり収縮したりすることで動力 (仕事) を取り出すことができると考え, 右のような熱機関を提案した.

まず, (1) からピストンを迅速に押し込んで (4) して高温の熱浴と同じ (2) になるまで温度を上昇させる.

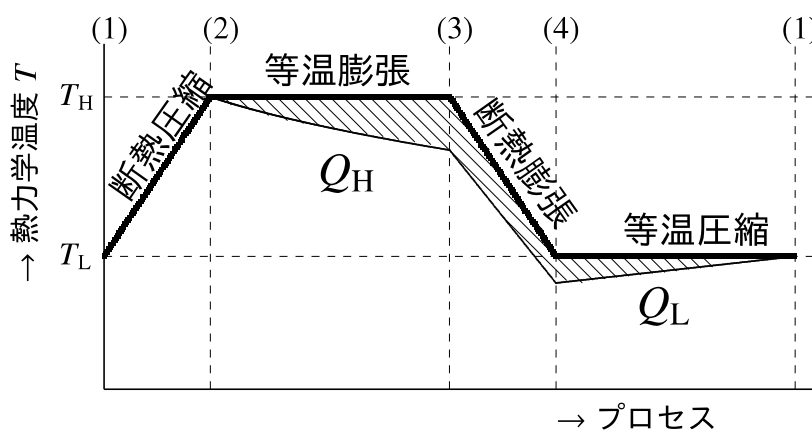
次に, 高温の熱浴と熱平衡を維持し (3) まで (5) させる. 膨張に伴う内部エネルギー低下 $\Delta E = -nRT_H \ln \frac{V_3}{V_2}$ は, 高温の熱浴から Q_H を補い温度変化しない.

続いて, (6) によって低温の熱浴と同じ (4) になるまで温度を低下させる. 断熱プロセスにおいて仕事は全てが内部エネルギー変化に反映する.

更に, 低温の熱浴と熱平衡を維持し (1) まで (7) させる. 圧縮に伴う内部エネルギー上昇 $\Delta E = -nRT_L \ln \frac{V_1}{V_4}$ は, 低温の熱浴に Q_L を廃棄するので温度変化しない.

温度と熱エネルギー

Carnot サイクルにおけるプロセス (時系列) を横軸に, 温度を縦軸にとってグラフにすると, 以下のようなになる.



Carnot サイクルが回り続けるには, ステップ (1) における状態 (圧力, 体積, 温度) が毎回同じところに復帰する必要がある, これが上がってしまうとやがて熱暴走する.

プロセス 2 → 3 で受け取った熱エネルギー Q_H は最終的にステップ (3) における温度 T_H のうちの斜線部分の高さを占める. しかし, プロセス 3 → 4 の断熱膨張によってステップ (4) に移行したとき, 温度 T_L のうちの斜線部の占める割合がステップ (3) と変わらない. 一方, ステップ (4) での斜線部の高さそのものはステップ (3) のときよりも縮小されている.

言い換えれば、プロセス 2 → 3 で吸収した熱エネルギー Q_H に対して、プロセス 4 → 1 で状態を過不足なく復帰させるためには、縮小した Q_L を放出しないといけない。

温度 T において受け渡しされる熱エネルギー q は、 T で割った値が釣り合っている必要がある。

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (184)$$

Rudolf Clausius (1822–1888 独) は、この ΔS を (8) と定義した。

ΔS は、 ΔE や ΔH と同様に Hess の法則に従う物理量である。

熱効率 thermal efficiency

Carnot の定理の教えるところでは、等温膨張で吸収した ΔS と同じだけ、等温圧縮において ΔS を過不足なく放出したときに最高の効率を生む。

$$\begin{aligned} \Delta_{2 \rightarrow 3} S &= \Delta_{4 \rightarrow 1} S \\ \frac{Q_H}{T_H} &= \frac{Q_L}{T_L} \end{aligned} \quad (185)$$

さて、Newcomen 機関ではシリンダ内部の蒸気を圧縮するときにシリンダ全体を冷却するので、次のサイクルで蒸気を導入したときシリンダを温めるために熱エネルギーが必要で、ピストンを押し上げる仕事以外に Q_H が浪費され、上式には到底及ばない。

Watt の改良機関ではシリンダの温度は保って、熱容量の小さい復水機だけを冷却したので、 Q_H を損失なしに W へ変換し続けることに成功した。

これを見ると、 Q_H がどれだけ W に使われたかが効率と定義できることがわかる。 W を、受け取った Q_H から廃棄した Q_L とすると、

$$\eta = \frac{W}{Q_H} \leq \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (186)$$

$$= 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (187)$$

η を (9) といい、 $W \leq Q_H - Q_L$ において等号が成り立つとき理想の熱効率となる。

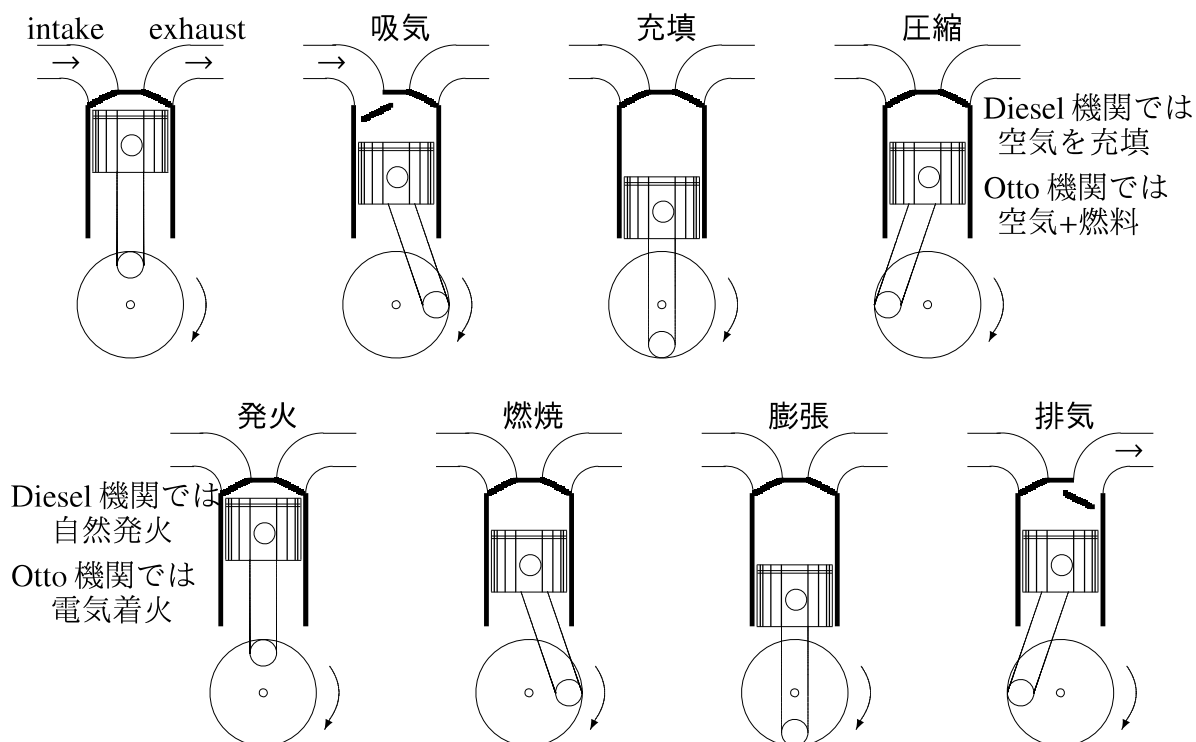
Newcomen 機関では、シリンダの加熱復帰に大量の Q_H を浪費するので $\eta < 1\%$ 、蒸気機関車は動力を取り出したあとの高温蒸気を棄てるので $T_L > 100^\circ\text{C}$ となり $\eta \approx 10\%$ 、蒸気を再加熱して利用する火力発電所なら $\eta \approx 47\%$ に達するが、原子力は 33% 。

内燃機関

石炭はボイラーで利用して水蒸気に熱エネルギーを移すが、天然ガスや石油は燃料そのものが直接燃焼することで動力に転換できる。

燃料のエアロゾルを燃焼して発生するガスで動力を取り出すものを内燃機関という。

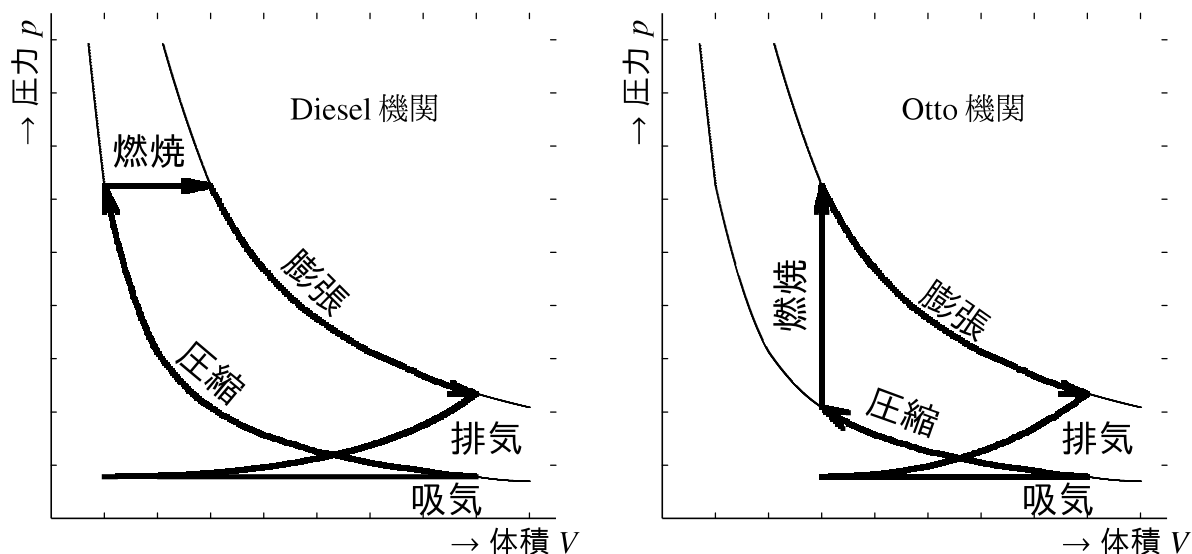
燃焼ガスでピストンを押し上げ、クランクで回転を得るレシプロエンジンの他、燃焼ガスを噴出させて直接回転動力を得るタービンもある。



Diesel 機関：軽油は圧縮空気に噴出すると発火するので動力に変換しやすく，低回転で大出力を得られるのでトラック，機関車，船舶などに用いられる。

Otto 機関：ガソリンは空気と混合して点火しなければ燃焼せず，小出力だが高速回転が可能なので家庭発電機や乗用車に用いられる。

以上のプロセスを pV ダイアグラムに記載したものが以下である．インテーク弁を開いて陰圧吸气（キャブレタ）し，等温圧縮する．次に，Diesel 機関では予備室から燃料を噴出させて高压燃焼，Otto 機関では電気プラグで着火爆発させる．その結果，双曲線は高温にシフトし，高温で等温膨張する．続いて，エグゾースト弁を開いて高压排気する．

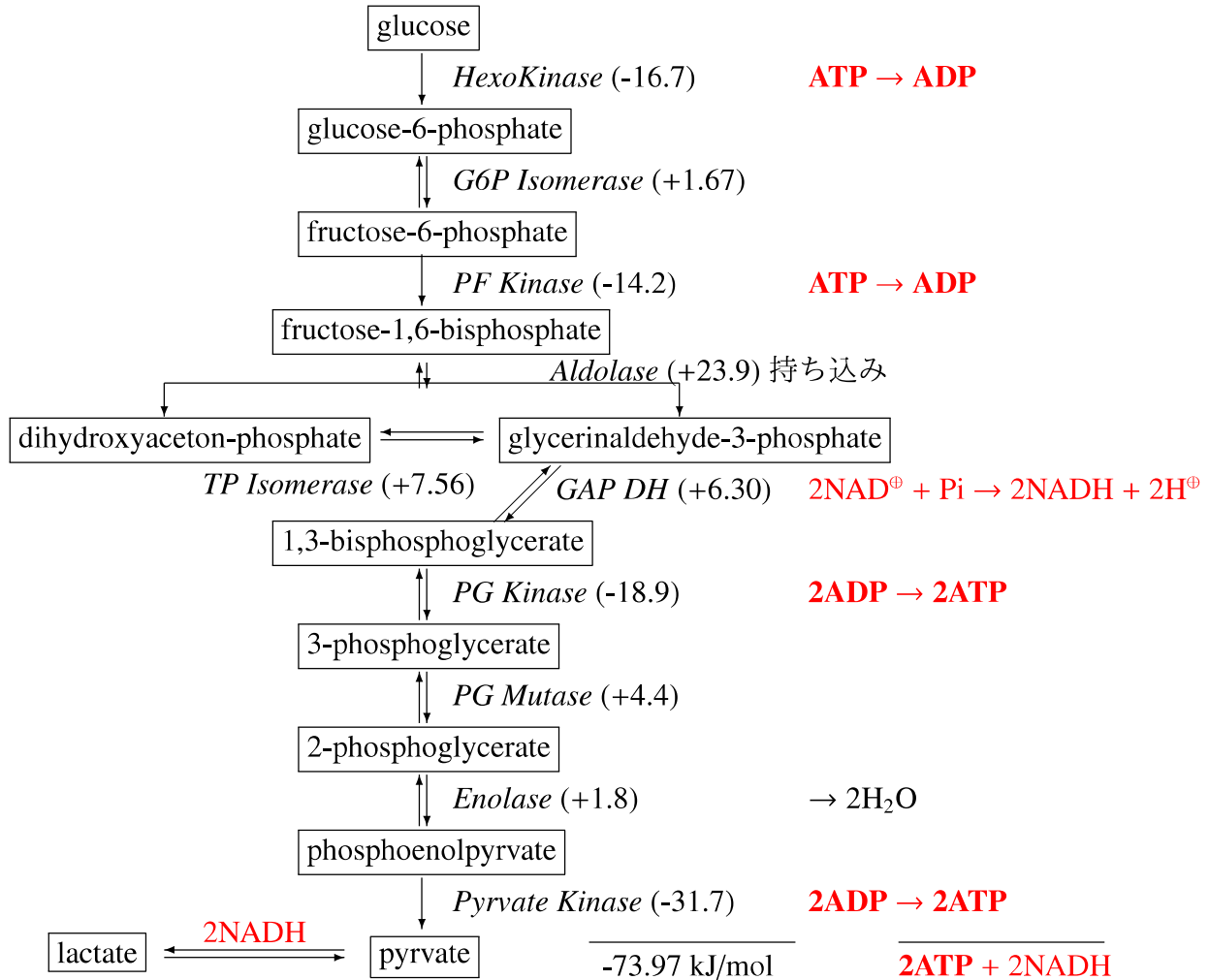


Diesel 機関では高压空気に燃料を注入すると発火するので燃焼効率が高く，熱効率は 40% になる．液体燃料そのものを燃焼するので排気ガスの環境負荷が大きい欠点がある．

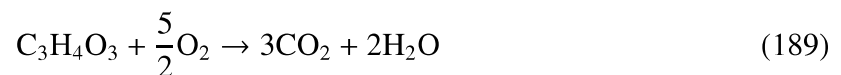
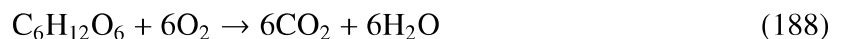
Otto 機関は燃料のエアゾール組成が燃焼効率に大きく影響し，熱効率は 25～30% 程度になる．電子制御加給 EFI や排気タービン過給器などの改良で 2017 年調査では 47.2% という．

Embden–Meyerhof–Parnas の解糖系

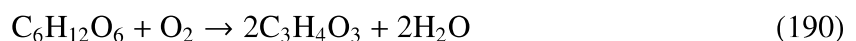
Embden–Myerhof の解糖系 glycolysis は真核細胞がブドウ糖から乳酸を産生する発酵経路で、以下のような共役反応となっている．それぞれの反応に寄与する酵素をイタリックで示し、カッコ内にポテンシャルエネルギー変化 (ΔG° kJ/mol) を記載した．



ブドウ糖とピルビン酸の燃焼エンタルピー（熱含量）は、 $\Delta_c H = -2807$ kJ/mol（p.15 問 8）と $\Delta_c H = -1170$ kJ/mol である．燃焼反応は以下のようにあらわされる．



ここから、ブドウ糖からピルビン酸への変化におけるエンタルピー変化も計算する．



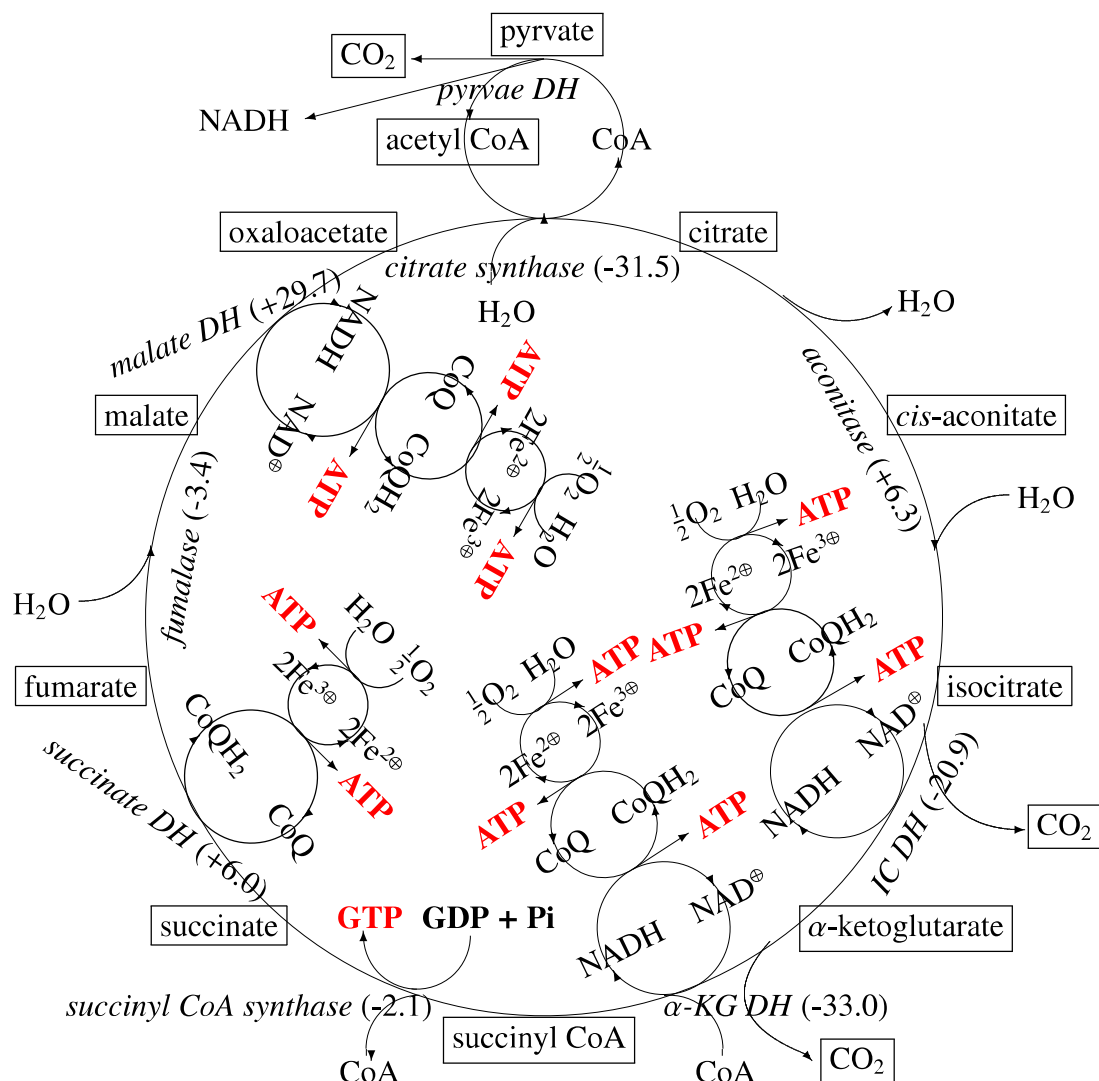
酸素は単体であるから、反応 195 のエンタルピー変化は反応 193 $-2 \times$ 反応 194 と等しい、

$$\Delta_r H = (-2807) - 2 \times (-1170) = -466 \quad (\text{kJ/mol}) \quad (191)$$

乳酸発酵の場合には、GAPDH が産生する NADH をピルビン酸 $\rightarrow$ 乳酸の反応で消費するから、最終的なエネルギー物質はブドウ糖 1 mol あたり ATP 2 mol である．ATP の加水分解反応のポテンシャルエネルギー -30.5 kJ/mol を得られる仕事 W と解釈すると、熱効率は $\eta = 2 \times (-30.5) \div (-466) = 0.131$ で、蒸気機関車の 10% と同程度である．

Krebs の TCA 回路

高等生物では, ピルビン酸を効率よく燃焼する機構としてトリカルボン酸 (TCA) 回路が知られている. このメカニズムはオルガネラのミトコンドリアに集約している.



ピルビン酸脱水素酵素はピルビン酸をアセチル CoA と CO_2 に変換し, NADH を産生する. TCA 回路はアセチル基を 2 CO_2 に分解し, 1 GTP, 3 NADH, 1 CoQH_2 を産生する. さらに電子伝達系により, NADH は 3ATP, 琥珀酸 $\rightarrow$ フマル酸では FAD/FADH_2 を経由して 2ATP を産生する. 以上から, 細胞にて, ブドウ糖が Embden-Meyerhof の解糖系と Krebs の TCA 回路 2 回転にて燃焼される反応の収支は最大限で以下ようになる.



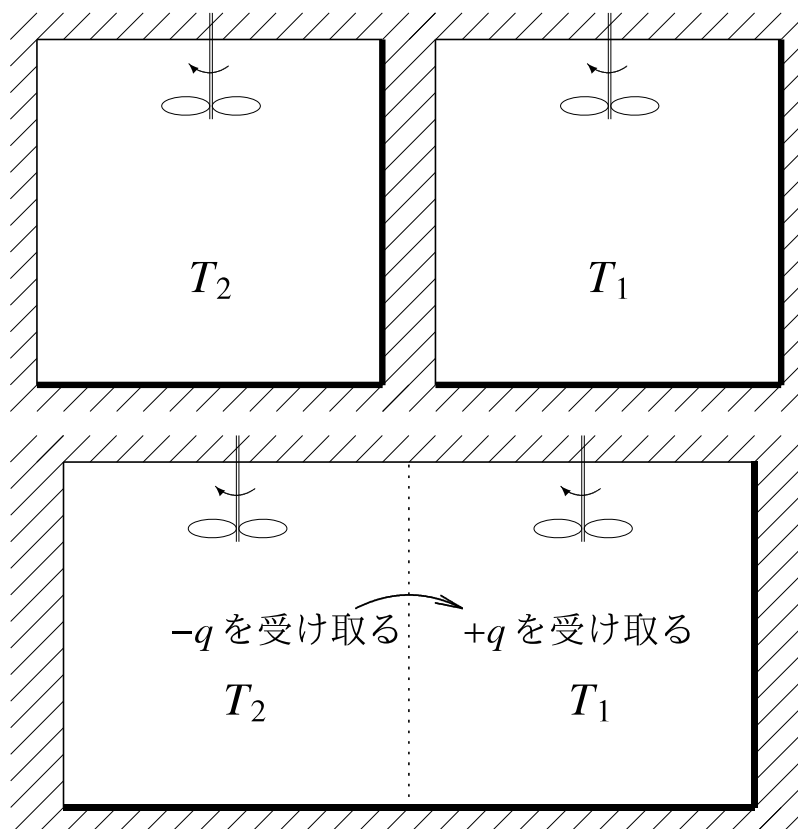
ブドウ糖の燃焼エンタルピーは $\Delta_c H^\circ = -2807 \text{ kJ/mol}$. (p.15 問 8)

ATP や GTP が -30.5 kJ/mol の仕事をもたらすとすると $W = -1159 \text{ kJ}$, 熱効率は $\eta = (-1159) \div (-2807) = 0.413$ となり, 民生の Diesel 機関レベルに達する.

これは生物学者の過大評価であり, ミトコンドリアにおける P/O 比 (酸素消費に対する ATP 合成モル比) は NADH で 2.5, 琥珀酸で 1.5 どりまりなので, 合計量を 30 ATP に修正すると $\eta = 0.348$ である. 風力発電 60% や水力発電 80% には到底及ばない.

熱力学第二法則

熱量計とは，断熱素材 (斜線部) で囲まれ，温度が一定で均一に保たれる恒温容器．容器中の分子集団 (系) と外界の間で物質の移動も熱量の移動もなく，これを (10) という．



熱量計間の境界を取り除けば，当然熱量 q が移動する．つまり，高温 T_2 の分子集団は負の熱量 $-q$ を受け取り，低温 T_1 の分子集団は正の熱量 $+q$ を受け取る．2つの分子集団を合計したエントロピー変化は， $T_2 > T_1$ の条件で以下になる．

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{-q}{T_2} + \frac{q}{T_1} = \left(\frac{-T_1}{T_1 T_2} + \frac{T_2}{T_1 T_2} \right) q \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} q \geq 0\end{aligned}\quad (193)$$

温度は負にはならないから，常に $\Delta S \geq 0$ が成り立つことを示す．

これを (11) という．

上図の実験から導かれた式 198 は，かならず温度が高い分子集団から熱量が流出するので符号がマイナスになり，温度が低い分子集団へ熱量が流れ込むので符号がプラスになる．これは熱が逆流しないという常識を表わす数式を扱う上での安全弁である．

Thomson の原理: (12) ，熱のすべてを仕事に変換させることはできない．

Clausius の原理: (12) ， (13) から (14) に熱は移動できない．

Ostwald の原理: (15) は実現できない．

温度変化のエントロピー

医学薬学で扱うような狭い温度範囲で移動した熱量を q とし，微小なエントロピー変化を dS とする．

微小な温度変化の条件で移動した熱量 q がすべて温度上昇に使われたとするならば，定容モル熱容量 C_V を用いて $q =$ (16) と近似できる．

$$dS = \frac{q}{T} = \frac{\text{(16)}}{T} \quad (194)$$

温度が T_1 から T_2 まで変化し，エントロピーが S_1 から S_2 に変化したとき，

$$\begin{aligned} \int_{S_1}^{S_2} dS &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\text{(16)}}{T} \\ S_2 - S_1 &= \text{ } \\ \Delta_{1 \rightarrow 2} S &= \text{(17)} \end{aligned} \quad (195)$$

体積変化のエントロピー

医学薬学の条件では圧力 p は大気圧程度でほぼ一定と見なせる．

その条件で内部エネルギー変化なし ($dE = 0$) に熱量 q がすべて体積変化 dV に使われたとするならば，熱力学第1法則から $q =$ (18) が求められる．

$$dS = \frac{q}{T} = \frac{pdV}{T} \quad (196)$$

理想気体の状態方程式 ($pV = nRT$) で近似して， $\frac{p}{T} =$ (19) を代入すると，

$$dS = \frac{pdV}{T} = \text{(19)} dV \quad (197)$$

これを V_1 から V_2 まで積分すると，

$$\begin{aligned} \int_{S_1}^{S_2} dS &= \int_{V_1}^{V_2} \text{(19)} dV \\ S_2 - S_1 &= \text{ } \\ \Delta_{1 \rightarrow 2} S &= \text{(20)} \end{aligned} \quad (198)$$

閉鎖系でのエントロピー変化はこれら2種類のエントロピー変化の和である．

$$\Delta S = \text{(17)} + \text{(20)} \quad (199)$$

統計力学上のエントロピー

分子 a と分子 b の 2 個からなる分子集合における体積変化のエントロピーは,



物質質量 n は粒子数 $N = 2$ を Avogadro 数 N_A でわり算した値なので

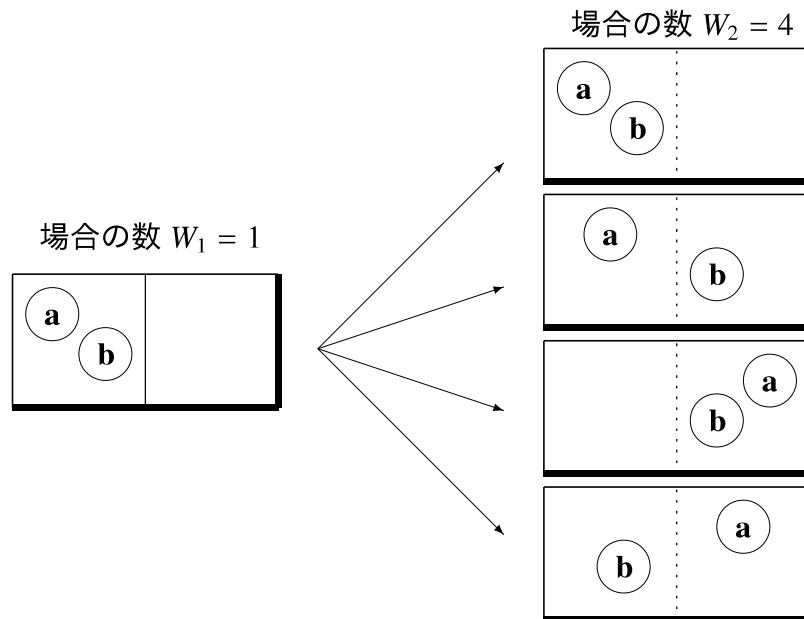
$$\Delta S = \frac{2R}{N_A} \ln \frac{V_2}{V_1} = 2k_B \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (200)$$

すると, 体積が 2 倍になることによるエントロピー変化は以下になる.

$$\Delta S = 2k_B \ln \frac{2}{1} = 1.386k_B \quad (201)$$

分子 2 個の体積が 2 倍に膨張するとする.

ここで元の 1 区画ぶんに 2 個の分子があると相互の区別はせず同じ状態とみなす.



$$\Delta S = k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1 = k_B \ln \frac{4}{1} = 1.386k_B \quad (202)$$

こうして, 式 207 は式 206 と同じ結果になった.

以上の例は体積のエントロピーを説明している.

体積のエントロピーは個々の分子の存在する場所に関する「場合の数」から求められる.

このようなミクロの世界での「場合の数」のことを状態数と言う.

Boltzmann の原理によれば, 分子集団における分子の位置と速度の分布に関する状態数を W とするとき, エントロピーの総量は以下で表される.

$$S = k_B \ln W \quad (203)$$

熱力学第三法則

系を冷却する方法には，(1) 低温の熱浴を用いるか，(2) 断熱膨張を行うか，(3) 発熱反応を続ける方法が考えられる．

$T = 0 \text{ K}$ を (21) を実現することを考える．

- (1) 熱浴を用いて冷却するためには，絶対零度以下の温度をもつ熱浴が必要である．
- (2) 断熱膨張にて絶対零度にするためには，体積を (22) にする必要がある．
- (3) 発熱反応を続けると，温度が低下するに従い反応が進行しなくなるので絶対零度には到達しない．

そこで，「絶対零度は実現できない」とするのが (23) であり，熱力学第三法則ともいう．

Max Planck (1858–1947 独) は，温度が低下したとき輻射がなくなるのは絶対零度においてエントロピーが不変定数に収束するからだとした．

Boltzmann の原理 (式 208) によれば，状態数が 1 になるときエントロピーは以下になる．

$$S = (24) \quad (204)$$

状態数が 1 の状態を (25) という．

結晶の辺縁部には結晶格子の乱れが生じ，これが状態数を大きくする．

(25) では，孤立系が全て結晶で満たされた状態で，空間に端がない．

熱力学第零法則

熱力学第零法則 (熱平衡の法則)

系 A, B, C の温度が $T_A = T_B$ かつ， $T_B = T_C$ のとき $T_A = T_C$ である．

熱力学第一法則 (エネルギー保存の法則)

系が受け取るのを熱 q ，仕事 w ，持ち込み z としたとき，内部エネルギー変化は $\Delta E = q + w + z$

熱力学第二法則 (エントロピー増大の法則)

孤立系における自発的な変化では常に $\Delta S \geq 0$ が成り立つ．

熱力学第三法則 (絶対零度の不可能)

熱浴，断熱膨張，発熱反応を有限回繰り返しても絶対零度にはならない．

熱力学第四法則 (エントロピー生成速度最小の法則)

非平衡状態にあるとき，エントロピー変化はできるだけ緩やかな経路をたどる．

【問 140】第 103 回国試問 1 (2018)

系の乱雑さを定量的に表す熱力学量はどれか．

- | | | |
|---------------|------------|----------|
| 1 内部エネルギー | 2 エンタルピー | 3 エントロピー |
| 4 Gibbs エネルギー | 5 化学ポテンシャル | |

▼内部エネルギーは熱力学第一法則によれば、物質が受け取った熱量と物質が受け取った仕事の総和である。水であれば、水素と酸素の共有結合と水素結合などの分子間相互作用に見合う熱量を放出し、定積過程における体積変化仕事を受け取り安定化している。

▼エンタルピーは内部エネルギーに定圧過程における体積変化仕事を加味したものである。

▼エントロピーは分子の配置の多様さと運動の多様さの対数に対応し、氷よりも液体水が、液体水よりも水蒸気より大きなエントロピーを持つ。これが「系の乱雑さ」に相当する。

▼Gibbs 自由エネルギーや化学ポテンシャルはエンタルピーとエントロピーのバランスを表わす。

【問 141】 第 101 回国試問 3 (2016)

示強性状態関数の熱力学的パラメータはどれか。

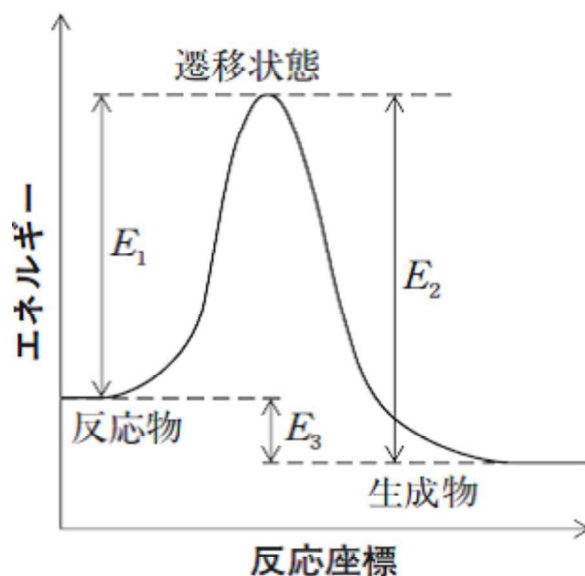
- | | | |
|-------------------------|-------------------|--------------|
| 1 Gibbs 自由エネルギー (G) | 2 エンタルピー (H) | 3 圧力 (p) |
| 4 エントロピー (S) | 5 内部エネルギー (U) | |

▼示強性状態関数は2つの系を混合したとき、加成性（足し算）が成り立たない状態関数であり、これには圧力 p と温度 T がある。

▼示強性状態関数は、圧力×体積 (pV) や、温度×エントロピー (TS) のように、互いに共役な状態関数と掛け算してエネルギーになる特徴がある。

【問 142】 第 101 回国試問 2 (2016)

下図のような反応において、 E_3 が示すものはどれか。



- | | | |
|-------------|--------------|-------------|
| 1 活性化エネルギー | 2 活性化自由エネルギー | 3 活性化エンタルピー |
| 4 活性化エントロピー | 5 反応エンタルピー | |

▼この図には方向がないので、 E_3 は反応熱としても、反応エンタルピーとしてもよい。反応物から生成物にむかって矢印が描かれているなら、反応エンタルピーとして上向きをプラスで表し、吸熱反応であり、下向きでマイナスになるなら安定化して余った熱を放出する発熱反応である。

▼一方、 E_1 や E_2 は Arrhenius の活性化錯合体理論では活性化エネルギー、Eyring の遷移状態理論では活性化エンタルピーとなる。

【問 143】 第 84 回国試問 16 (1999)

水の性質に関する記述のうち, 正しいものはどれか.

- 1 過冷却の状態にある水が同温度の氷へ相変化するとき, 化学ポテンシャルは低下する.
- 2 沸点で水が気化するとき, 水 1 モルあたりのエントロピーは増大する ($\Delta S > 0$) が, エンタルピーは低下する ($\Delta H < 0$).
- 3 0°C において平衡にある氷と水の屈折率は等しい.
- 4 液相中の水分子は, 温度上昇とともに H_3O^+ と OH^- とに電離しやすくなる.

▼化学ポテンシャルとは部分モル自由エネルギーと同等な状態関数である.

▼相転移におけるエンタルピー変化, エントロピー変化は, 圧力一定の条件において

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

で表され, 融解では $\Delta_{\text{fus}}H > 0$, $\Delta_{\text{fus}}S > 0$, 沸騰でも $\Delta_{\text{vap}}H > 0$, $\Delta_{\text{vap}}S > 0$ である.

▼氷は水に浮かぶ. これは氷の密度のほうが水の密度よりも低いからなので, 同じ物質の密度が異なる条件では電磁波と氷, 電磁波と水の相互作用が異なるために, その中を通る電磁波の速度が変わってくるので屈折率が異なる.

▼水の解離は吸熱課程であるから, le Chatlier の原理から高温で平衡は右に移行する.



【問 144】 第 86 回国試問 20 (2001)

熱力学に関する記述のうち, 誤っているものはどれか.

- 1 微小量の仕事と微小量の熱が系に加えられたとき, 系の内部エネルギーはその和だけ増加する.
- 2 自発的な反応は, 必ず系のエントロピーが減少する方向に進む.
- 3 温度, 圧力一定の閉じた系における平衡状態では, Gibbs 自由エネルギーが最小である.
- 4 完全結晶性物質 (完全結晶物質) のエントロピーは, 0 K でゼロである.

▼熱力学第一法則から $dU = \delta q + \delta w$.

▼式 217 より,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (217)$$

であるから, $\Delta H \leq T\Delta S$ の条件が満たされるのであれば, $\Delta S > 0$ であっても自発的に反応が進行する.

▼平衡状態において式 217 は, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ のように最小になるのであって, その前後では G が減少する方向に反応は進行する.

▼熱力学第三法則から, 熱力学温度 T はゼロにならない. Boltzmann の原理から $S = k_B \ln W = 0$ のとき状態数 $W = 1$, すなわち位置の交換に対して対称であり, どんな分子運動もしない状態である.

このような結晶がもしも存在したと仮定すると, それは界面が存在しないはずだから, 3次元空間を全て満たす単原子分子の結晶であり, これを完全結晶という.

もちろん, 完全結晶と同じ空間に観察者が存在するはずはない.

【問 145】 2013 年度期末試験 問 2

25.0°C、1 気圧で 20.0 L の気体 A を断熱圧縮 ($q = 0$) すると、体積 0.311 L になった。このとき、気体の温度とこれに伴うエントロピー変化を計算して下さい。ただし、気体 A のモル熱容量は 24.8 J/K/mol、気体定数 8.314 J/K/mol とします。

▼この出題のしかけは、 $24.8 \div 8.314 \approx 3$ および $20/0.311 = 64 \approx 4^3$ という近似計算です。

▼断熱圧縮する前の状態を 1 (温度 $T_1 = 298.15$ K、体積 $V_1 = 20.0$ L)、後の状態を 2 (温度 T_2 、体積 $V_2 = 0.311$ L) とする。題意から気体 A は閉鎖系であるからエントロピー変化 ΔS を表す式は、

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (204)$$

で表される。ここで C_V は気体 A のモル熱容量 24.8 J/K/mol、 R は気体定数 8.314 J/K/mol、 n は気体 A の物質質量である。

▼断熱圧縮であって、 $q = 0$ だから Clausius の定義式から、

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} = 0 \quad (\text{J/K}) \quad (189')$$

▼以上より、温度 T_2 を計算すると、

$$\begin{aligned} nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} &= -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \ln \frac{T_2}{T_1} &= \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_2} \\ \ln \frac{T_2}{298.15} &= \frac{8.314}{24.8} \ln \frac{20}{0.311} \\ \ln \frac{T_2}{298.15} &= \frac{1}{2.98292} \ln 64.30868 \\ \ln \frac{T_2}{300} &= \frac{1}{3} \ln 64 = \ln \sqrt[3]{4^3} \\ T_2 &= 1200 \text{ (K)} = 930 \text{ (}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

▼ T_2 を電卓で計算してみると以下になる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_2}{298.15} &= \frac{1}{2.98292} \ln 64.30868 \\ T_2 &= 1204.045 \text{ (K)} = 930.8947 \text{ (}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

▼問題には出されていないが、圧力も計算してみると、

$$\begin{aligned} \frac{p_1 V_1}{T_1} &= \frac{p_2 V_2}{T_2} \\ \frac{1 \text{ (atm)} \cdot 20 \text{ (L)}}{300 \text{ (K)}} &= \frac{p_2 \cdot 0.311 \text{ (L)}}{1200 \text{ (K)}} \\ p_2 &= \frac{20 \cdot 1200}{300 \cdot 0.311} = 257 \text{ (atm)} \end{aligned}$$

【問 146】 2014 年度追再試験 問 4

温度 27°C で体積 V_1 の気体を体積 V_2 まで断熱圧縮すると、温度は 177°C になった。

同じ気体を温度 27°C で体積 V_1 から V_2 まで等温圧縮するとき、気体 1 mol あたりに放出される熱量を計算して下さい。

ただし、この気体の定容熱容量は 25.0 J/K/mol です。

▼断熱圧縮であるから、エントロピー変化をゼロとすると、

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 0 \quad (204')$$

$$nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{C_v}{R} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= \frac{25.0}{8.314} \ln \frac{300}{450}$$

$$= 3 \ln \frac{2}{3}$$

▼等温圧縮の場合には、Clausius の式によってエントロピー変化から系の熱量変化がわかる。

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} \quad (189)$$

$$q = T_1 \Delta S$$

▼温度変化はないので、体積にまつわるエントロピー変化だけを考えればよい。

ここで、演算には $\ln 2 = 0.693$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ 、 $\log_{10} x = \frac{\ln x}{\ln 10} = \frac{\ln x}{2.303}$ を利用する。

$$q = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{q}{n} = 8.314 \times 300 \times 3(\ln 2 - \ln 3)$$

$$= 7482.6 \times (0.693 - 2.303 \times 0.477)$$

$$= -3034\text{ (J/mol)}$$

▼有効桁数は、温度 27°C を熱力学温度に換算すると 300 K になるので 3 桁である。(ちなみに、「 1 mol あたり」というときには実験誤差を含む 1.00 mol という物質質量ではなく、観念として誤差を含まない 1 mol であるから有効桁数とは関係しない)

$$\frac{q}{n} = -3.03\text{ (kJ/mol)}$$

【問 147】 2014 年度期末試験 問 1

50.0°C、1 気圧の気体 A (平均分子量 45) 8.00 L を断熱膨張させると体積が 60.75 L になった。このとき、気体の温度と圧力を計算して下さい。ただし、気体 A の熱容量は 925 J/kg/K とします。

▼ 0.75 という数値を 4 倍すれば整数になるから、体積比を整数比に表すと $8.00 \times 4 = 32 = 2^5$ と $60.75 \times 4 = 243 = 3^5$ になり、 $2/3$ の 5 乗を導くことができれば解法につながる。

▼ 断熱膨張する前の状態を 1 (温度 $T_1 = 323.15$ K、体積 $V_1 = 8.00$ L)、後の状態を 2 (温度 T_2 、体積 $V_2 = 60.75$ L) とする。

題意から気体 A は閉鎖系であるからエントロピー変化 ΔS を表す式は、

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (204)$$

で表される。ここで C_V は気体 A のモル熱容量 $925 \text{ J/kg/K} = 0.925 \times 45 = 41.625 \text{ J/K/mol}$ 、 R は気体定数 8.314 J/K/mol 、 n は気体 A の物質質量である。

▼ 断熱膨張であって、 $q = 0$ だから Clausius の定義式から、

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} = 0 \text{ (J/K)} \quad (189')$$

▼ 以上より、温度 T_2 を計算すると、

$$\begin{aligned} nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} &= -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \ln \frac{T_2}{T_1} &= \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_2} \\ \ln \frac{T_2}{323.15} &= \frac{8.314}{41.625} \ln \frac{8.00}{60.75} = \frac{1}{5.007} \ln \frac{32}{243} = \frac{1}{5} \ln \frac{2^5}{3^5} = \ln \sqrt[5]{\left(\frac{2}{3}\right)^5} = \ln \frac{2}{3} \\ \frac{T_2}{323.15} &= \frac{2}{3} \\ T_2 &= 215.43 \text{ (K)} = -57.7 \text{ (}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

▼ Boyle-Charles の法則に基づいて圧力を計算すると、

$$\begin{aligned} \frac{1 \text{ (atm)} \cdot 8 \text{ (L)}}{323.15 \text{ (K)}} &= \frac{p_2 \cdot 60.75 \text{ (L)}}{215.43 \text{ (K)}} \\ p_2 &= \frac{8 \cdot 215.43}{323.15 \cdot 60.75} = 0.088 \text{ (atm)} \end{aligned}$$

▼ 一方、 $50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$ と近似した場合の解答は

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{323} &= \frac{2}{3} \\ T_2 &= 215 \text{ (K)} = -58 \text{ (}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

▼ 有効桁数は分子量が 45 と 2 桁であるので、この近似でも圧力は同じで

$$p_2 = \frac{8 \cdot 215}{323 \cdot 60.75} = 0.08765 = 0.088 \text{ (atm)}$$

【問 148】 2015 年度追再試験 問 2

気体 A が圧力 0.125 MPa、温度 25°C、体積 400 L という状態 1 から 50 L になる状態 2 まで相転移することなく圧縮させたところ、温度 330°C になりました。気体 A を理想気体であると近似し、状態 2 における圧力を求めて下さい。また、状態 1 から状態 2 への変化に伴うエントロピー変化 ΔS を計算して下さい。ただし、気体 A のモル熱容量は 50 J/mol/K とします。

▼状態 2 の圧力 p_2 は Boyle-Charles の法則 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ から求められる。

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 \times \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} \\ &= (0.125 \times 10^6) \times \frac{0.400 \times (273 + 330)}{0.050 \times (273 + 25)} \\ &= \frac{10^6}{8} \times \frac{8 \times 603}{298} \simeq 2.0 \text{ (MPa)} \end{aligned}$$

▼気体 A の物質量 n は状態 1 における理想気体の状態方程式から求められる。

$$\begin{aligned} n &= \frac{p_1 V_1}{RT_1} \\ &= \frac{(125 \times 10^3) \times 0.400}{(273.15 + 25)R} \\ &\simeq \frac{50 \times 10^3}{300R} = \frac{10^3}{6R} = 20 \text{ (mol)} \end{aligned}$$

▼ $C_V = 50 \simeq 6R$ とすると、体積と温度にまつわるエントロピー変化は、

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{204} \\ &= nR \left(\ln \frac{V_2}{V_1} + 6 \ln \frac{T_2}{T_1} \right) \\ &= \frac{10^3 R}{6R} \left(\ln \frac{0.050}{0.400} + 6 \ln \frac{603}{298} \right) \\ &\simeq \frac{10^3}{6} \left(\ln \frac{1}{2^3} + 6 \ln 2 \right) \\ &= \frac{10^3 (-3 \ln 2 + 6 \ln 2)}{6} \\ &\simeq \frac{0.693 \times 10^3}{2} \\ &= 346.5 \text{ (J/mol/K)} \end{aligned}$$

▼「計算量が多くて時間が足りませんでした」という意見が多いのですが、なるべく代数計算をしてわり算を後回しにすることで計算量を節約できる出題になるように毎年試験問題作成には相当な時間をかけています。

▼対数計算・指数計算の他に $33.3 \simeq 4R$ 、 $50 \simeq 6R$ など近似計算も練習して下さい。

【問 149】 2015 年度期末試験 問 3

理想気体とみなせる気体分子 **B** (分子量 333) が **0.10 MPa**、温度 **27°C** において体積 **69.44 L** でした。これを断熱膨張させた結果、温度が **-23°C** になりました。このときの体積と圧力を計算して下さい。ただし、気体 **B** の熱容量 $C_V = 0.10 \text{ J/g/K}$ とします。

▼断熱膨張は $q = 0$ だからエントロピー変化 $\Delta S = \frac{q}{T} = 0$ である。

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (204')$$

$$nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{C_V}{R} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\ln \frac{V_2}{69.44 \times 10^{-3}} = \frac{0.1 \times 333}{8.314} \ln \frac{273 + 27}{273 - 23} = 4.005 \ln \frac{300}{250} = \ln \left(\frac{6}{5} \right)^4$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{6^4}{5^4} \times (69.44 \times 10^{-3}) \\ &= \frac{6^4}{5^4} \times \frac{125}{18} \times 10^{-2} = \frac{6^4}{5^4} \times \frac{5^3}{3 \times 6} \times 10^{-2} \\ &= \frac{6^2 \times 2}{5} \times 10^{-2} = \frac{72 \times 2}{10} \times 10^{-2} \text{ (m}^3\text{)} = 144 \text{ (L)} \end{aligned}$$

▼ Boyle-Charles の法則 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ より

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} \cdot p_1 = \frac{69.44 \times 250}{144 \times 300} \times 10^5 = \frac{69.44 \times 5}{144 \times 6} \times 10^5 \\ &= 4.018 \times 10^4 \text{ (Pa)} = 40.2 \text{ (kPa)} \end{aligned}$$

▼以下の計算を行った場合は、断熱過程の意味を理解していないので 0 点：

$$p_2 = 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} \cdot V_1 = \frac{10^5 \times 300}{10^5 \times 250} \times (69.44 \times 10^{-3}) \\ &= \frac{6}{5} \times \frac{1250}{18} \times 10^{-3} = \frac{6 \times 1250}{5 \times 18 \times 10^3} = \frac{250}{3 \times 10^3} = 83.3 \times 10^{-3} = 83.3 \text{ (L)} \end{aligned}$$

▼ただし、以下の計算を行って、結果を算出していれば部分点（配点は全員の正答率で調整）：

$$p_1 V_1 = nRT_1$$

$$\begin{aligned} n &= \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{10^5 \times (69.44 \times 10^{-3})}{8.314 \times (273 + 27)} \\ &= \frac{(1250/18) \times 10^2}{(50/6) \times 300} = \frac{(25/3) \times 100}{(1/1) \times 300} = \frac{25}{9} = 2.78 \text{ (mol)} \end{aligned}$$

【問 150】 2016 年度追再試験 問 5

1 気圧, 2°C にて 24.0 L の気体 X を断熱圧縮すると 280°C になった. このときの気体 X の圧力と体積を計算しなさい. ただし, 気体 X の定容モル熱容量は 33.3 J/K/mol である.

▼与えられた値から気体定数 R を求めると以下になる. ($R = 8.314$, $R \simeq \frac{100}{12}$ などの暗記も可)

$$\begin{aligned} R &= k_{\text{B}} N_{\text{A}} \\ &= (1.384 \times 10^{-23}) \times (6.022 \times 10^{23}) \\ &= 8.316 \text{ (J/K/mol)} \end{aligned}$$

▼ここで参考までに, 以下の近似が利用できることを覚えていると便利である.

$$\begin{aligned} 3R &= 24.942 \simeq 25 \\ 4R &= 33.256 \simeq 33.3 \simeq \frac{100}{3} \\ 6R &= 49.884 \simeq 50 \end{aligned}$$

▼圧縮前の状態を 1, 圧縮後の状態を 2 の添え字で表す.

▼断熱過程であるからエントロピー変化はゼロとおける.

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 & (204') \\ nR \ln \frac{V_2}{V_1} &= -nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \\ R \ln \frac{V_2}{24.0} &= -33.3 \ln \frac{280 + 273}{2 + 273} = -4R \ln \frac{553}{275} \\ \ln \frac{V_2}{2^3 \times 3} &= 4 \ln \frac{275}{553} \\ &\simeq 4 \ln \frac{1}{2} = \ln \frac{1}{2^4} \\ \frac{V_2}{2^3 \times 3} &= \frac{1}{2^4} \\ V_2 &= \frac{3}{2} = 1.5 \text{ (L)} \end{aligned}$$

▼ Boyle-Charles の法則から,

$$\begin{aligned} \frac{p_2 V_2}{T_2} &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \\ \frac{1.5 p_2}{553} &= \frac{1 \times 24}{275} \\ \frac{(3/2) p_2}{550} &= \frac{2^3 \times 3}{275} \\ \frac{p_2}{2^2} &= 2^3 \\ p_2 &= 2^5 = 32 \text{ (atm)} \end{aligned}$$

【問 151】 2016 年度期末試験 問 3

大気圧において、27°C で 81 L の気体 B を 127°C まで加熱すると膨張しました。この変化は理想気体で近似できるとし、気体 B の定容モル熱容量を 25 J/K/mol とします。1 モルあたりのエントロピー変化を計算してください。

▼大気圧なので圧力一定として 127°C における体積 V_2 を計算すると、

$$\frac{RT}{p} = \frac{V}{T} = \frac{81 \times 10^{-3}}{300} = \frac{V_2}{400}$$

$$V_2 = \frac{(81 \times 10^{-3}) \times 4}{3} = \frac{3^4 \times 4}{3} = 3^3 \times 4 \times 10^{-3} = 0.108 \text{ (m}^3\text{)}$$

▼ 1 mol あたりのエントロピー変化を導く式は温度変化、体積変化を独立にして

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{n} &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 25 \ln \frac{273 + 127}{273 + 27} + R \ln \frac{V_2}{81 \times 10^{-3}} \end{aligned} \quad (204)$$

▼ よって、1 mol あたりのエントロピー変化は、(ここで、 $\ln 10 \simeq 2.303$, $\ln 2 \simeq 0.693$, $\log_{10} 2 \simeq 0.301$, $\log_{10} 3 \simeq 0.477$, $3R \simeq 25$, $4R \simeq \frac{100}{3}$ などと近似する)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{n} &\simeq 3R \ln \frac{400}{300} + R \ln \frac{3^3 \times 4 \times 10^{-3}}{3^4 \times 10^{-3}} \\ &= R \left(3 \ln \frac{4}{3} + \ln \frac{4}{3} \right) = R \ln \frac{4^4}{3^4} = 4R(2 \ln 2 - \ln 10 \times \log_{10} 3) \\ &\simeq 4R(2 \times 0.693 - 2.303 \times 0.477) \\ &= \frac{100 \times 0.287}{3} = 100 \times 0.09566 \cdots = 9.54 \\ \frac{\Delta S}{n} &= 25 \ln \frac{T_2}{T_1} + 8.314 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 33.314 \ln \frac{400}{300} \\ &\simeq \frac{100}{3} \ln \frac{4}{3} = \frac{100 \times (2 \ln 2 - \ln 3)}{3} \\ &= \frac{100 \times \ln 10 \times (2 \log_{10} 2 - \log_{10} 3)}{3} \\ &\simeq \frac{100 \times 2.303 \times (2 \times 0.301 - 0.477)}{3} \\ &= \frac{2.303 \times 12.5}{3} \simeq 2.303 \times 4.2 = 9.67 \end{aligned}$$

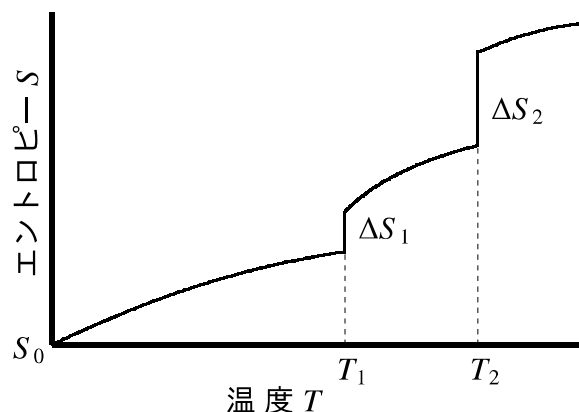
▼有効桁数：温度は 273 を加えるので 3 桁，体積 81 L の 2 桁に揃える．単位は以下

9.5 J/K/mol

9.7 J/K/mol

【問 152】2017 年度期末試験 問 1

下図は、気圧 10^5 Pa における純物質のエントロピーの温度依存性を示したグラフである。



^{トルートン} Trouton の規則によれば温度 T_2 におけるエントロピー変化 ΔS_2 はおよそ $85 \sim 90 \text{ J/K/mol}$ となる。下表に示した化合物についてこの規則が成り立つことを示せ。

物質	分子量	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	融解熱 (kJ/kg)	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	蒸発熱 (kJ/kg)
シクロヘキサン	84.16	6.54	31.73	80.75	357.1
ベンゼン	78.11	5.53	125.8	80.16	393.5
トルエン	92.14	-94.99	71.74	110.58	362.9

ここで、温度 $T \text{ (K)}$ において系が受け取った熱量が $q \text{ (J/mol)}$ であるとき、エントロピー変化 (J/K/mol) は次の ^{クラウジウス} Clausius の式で表される。

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (205)$$

▼単位を注意深く揃えなければならない。摂氏温度 ($^{\circ}\text{C}$) は 273.1500 を足し算して熱力学温度 (K) に換算する。蒸発熱は kJ/kg で表されているが、これを 1000 で割り算してから分子量 g/mol を掛け算することで kJ/mol となる。この熱量を沸点の熱力学温度で割ったものが蒸発エントロピーであるから、Trouton の規則 ($\Delta_{\text{vap}} S^0 = 85 \sim 90 \text{ J/K/mol}$) が以下のように成立する。

物質	分子量	$T_b \text{ (K)}$	$\Delta_{\text{vap}} H \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta_{\text{vap}} S \text{ (J/K/mol)}$
シクロヘキサン	84.16	353.90	30.05	84.91
ベンゼン	78.11	353.31	30.74	87.01
トルエン	92.14	383.73	33.44	87.14

▼さらに問 2 を見て、標準蒸発エントロピーに換算できれば完璧である。

▼【再試験のための参考】

融解エントロピーにおける ^{ウォールデン} Walden の規則 ($\Delta_{\text{fus}} S^0 = 56.5 \text{ J/K/mol}$) からのズレは以下になる。

物質	分子量	$T_m \text{ (K)}$	$\Delta_{\text{fus}} H \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta_{\text{fus}} S \text{ (J/K/mol)}$	ズレ
シクロヘキサン	84.16	279.69	2.67	9.546	-47.0
ベンゼン	78.11	278.68	9.83	35.27	-21.2
トルエン	92.14	178.16	6.61	37.10	-19.4

【問 153】 2017 年度期末試験 問 2

問 1 におけるベンゼンの標準融解エントロピーを求めなさい。

ただし、第一に融点 T_m における固体の密度は $d_s = 0.879 \text{ g/cm}^3$ である。第二に液体の密度は $d_L = 0.891 \text{ g/cm}^3$ でこの計算の温度範囲では一定とみなす。第三に液体ベンゼンの熱容量は $C_V = 81.71 \text{ J/K/mol}$ である。また、相転移が起こらない条件における閉鎖系の状態 1 から状態 2 への変化に伴うエントロピー変化は次式で表される。

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (206)$$

▼ 融点 $T_m = 278.68 \text{ K}$ において

▼ 融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H(T_m) = 9.83 \text{ kJ/mol}$,

▼ 融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S(T_m) = 35.27 \text{ J/K/mol}$ である。

▼ この融解エントロピーの増大を経てベンゼンは固体から液体になる。

液体の密度変化はないとみなす、つまり液体になってからの体積変化は無視するので、上記の融解エントロピーと標準融解エントロピーの差は温度変化に由来するエントロピー変化と一致する。

▼ ここで $\ln$ を $\ln$ などと書いてあるのは、理科大生として恥すべきなので減点する。

$$\begin{aligned} \Delta_{278 \rightarrow 298}S &= nC_V \ln \frac{298.15}{278.68} \\ &= 1 \times 81.71 \times 0.0675 = 5.518 \\ \therefore \Delta_{\text{fus}}S^0 &= \Delta_{\text{fus}}S(T_m) + \Delta_{278 \rightarrow 298}S \\ &= 35.27 + 5.52 = 40.79 \quad (\text{J/K/mol}) \end{aligned}$$

▼ 近似計算としては以下のように行う。

$$\begin{aligned} \Delta_{278 \rightarrow 298}S &= nC_V \ln \frac{298.15}{278.68} \\ &\simeq 1 \times 81.71 \times \ln \frac{300}{280} \\ &\simeq 81.71 \times \ln \frac{30}{28} = 81.71 \times \ln \frac{30}{2^2 \times 7} \end{aligned}$$

▼ ここで、 $\log_{10} x = \frac{\log_e x}{\log_e 10}$ より $\ln x \simeq 2.303 \log x$ であるから

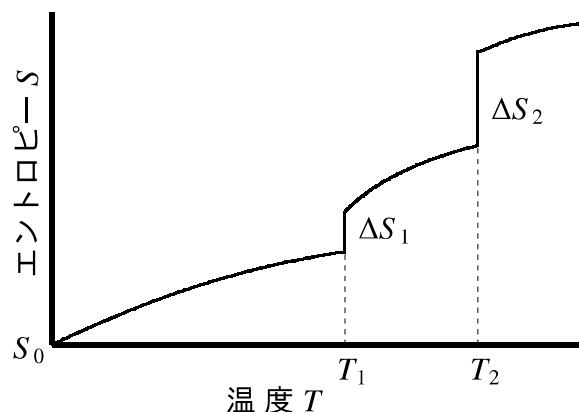
$$\Delta_{278 \rightarrow 298}S = 81.71 \times 2.303 (\log 30 - 2 \log 2 - \log 7)$$

▼ 例えば $\log 7 = \log \sqrt{49} \simeq \frac{\log 50}{2} = \frac{2 - \log 2}{2} \simeq 1 - 0.1505 = 0.8495$ と近似すると

$$\begin{aligned} \Delta_{278 \rightarrow 298}S &\simeq 81.71 \times 2.303 \times (1 + 0.477 - 0.602 - 0.8495) \\ &= 81.71 \times 0.05872 = 4.7985 \\ \Delta_{\text{fus}}S^0 &= \Delta_{\text{fus}}S(T_m) + \Delta_{278 \rightarrow 298}S \\ &= 35.27 + 4.7985 = 40.07 \quad (\text{J/K/mol}) \end{aligned}$$

【問 154】 2017 年度追再試験 問 1

下図は、気圧 10^5 Pa における純物質のエントロピーの温度依存性を示したグラフである。



リチャーズの規則によれば、球対称な分子では結晶格子の配置にはほとんど違いがないために融解におけるエントロピー変化は非常に似通った値を取るとされる。

以下でこの規則に従わないと判断される物質を選び、その根拠を明示しなさい。

物質	融点 (K)	融解熱 (kJ/mol)	沸点 (K)	蒸発熱 (kJ/mol)
ネオン	24.56	0.335	27.07	1.71
窒素	63.15	0.72	77.36	5.56
フッ素	53.53	0.51	85.03	6.62
塩素	171.6	6.406	1577	160
塩化水素	159	1.97	188	16.2
水	273.15	6.01	373.12	40.7

▼クラウジウスのエントロピーの定義から、融解熱 (J/mol) を融点の熱力学温度 (K) で割ったものが融解エントロピー (J/K/mol) となる。

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{Ne}} = \frac{0.335 \times 10^3}{24.56} = 13.6$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{N}_2} = \frac{0.72 \times 10^3}{63.15} = 11$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{F}_2} = \frac{0.51 \times 10^3}{53.53} = 9.5$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{Cl}_2} = \frac{6.406 \times 10^3}{171.6} = 37.33$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{HCl}} = \frac{1.97 \times 10^3}{159} = 12.4$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6.01 \times 10^3}{273.15} = 22.0$$

▼以上の結果から、単原子分子である Ne の融解エントロピーと比較して、 N_2 , F_2 , HCl は $\Delta_{\text{fus}} S$ が 10 J/K/mol 前後であるのに対して、 Cl_2 と H_2O は大きい。

▼塩素は原子間距離の大きい二原子分子であるために、また水は大きい双極子モーメントを持つために融点における変化が単原子分子とは大きく異なることを反映すると推定される。

【問 155】 2017 年度追再試験 問 2

25°C における気体 A の体積は 1.28 L であった。体積を 0.54 L になるまで断熱圧縮したところ温度が 125°C になった。気体 A の定容モル熱容量を計算しなさい。

▼断熱過程であるからエントロピー変化がゼロとなる。

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (204')$$

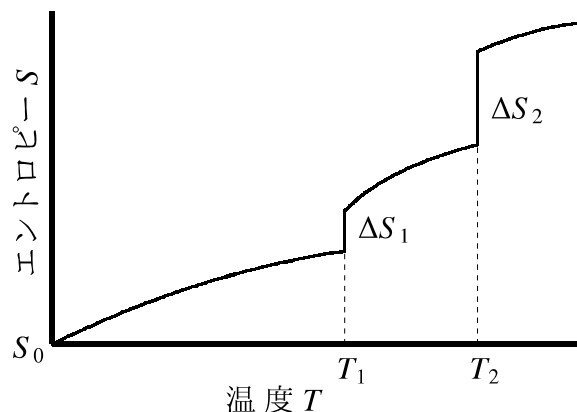
これを C_V について解くと、

$$C_V = R \frac{\ln \frac{V_1}{V_2}}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = R \frac{\ln \frac{1280}{540}}{\ln \frac{398}{298}} = R \frac{\ln \frac{64}{27}}{\ln \frac{4}{3}} = R \frac{\ln \frac{4^3}{3^3}}{\ln \frac{4}{3}} = R \frac{3 \ln \frac{4}{3}}{\ln \frac{4}{3}} = 8.314 \times 3 = 24.942 \quad (\text{J/K/mol})$$

▼有効桁数:0.54 L が最小幅の 2 桁となり、これに合わせればよいので、25 J/K/mol である。

【問 156】 第 101 回国試問 91 (2016), 2019 年製剤技師認定試験第 1 問

下図は、ある純物質のエントロピーの温度依存性を示したグラフである。純物質の状態に関する記述のうち、正しいものはどれか。



- 1 物質の温度 T が $0 < T < T_1$ の領域では、気体の状態にある。
- 2 物質の温度 T が $T_1 < T < T_2$ の領域では、固体の状態にある。
- 3 温度ゼロにおけるエントロピー (S_0) は、物質によっては負になる場合がある。
- 4 $T_2 \Delta S_2$ の大部分は、気化熱に由来する。
- 5 物質によらず、 $T_1 \Delta S_1 < T_2 \Delta S_2$ の関係が成り立つ。

▼これは物質の三態におけるエントロピーの大きさを模式的に表している。

▼相転移においてエントロピーが増大するが、系の温度は上昇しない。

▼そこで、相転移以外に吸収される熱を顕熱 **sensible heat**，相転移において吸収される熱を潜熱 **latent heat** と呼ぶこともある。

▼融点 T_m までは分子の振動運動のみ許されていたが、液相では分子の並進運動・回転運動が可能になり $\left(\Delta_{\text{fus}} S = \frac{q_{\text{fus}}}{T_m}\right)$ ，運動と位置の自由度が増す。

▼沸点 T_b までは体積はほとんど膨張しないが、気相では体積が著しく増大し、位置の自由度が増す $\left(\Delta_{\text{vap}} S = \frac{q_{\text{vap}}}{T_b}\right)$ 。

▼蒸発エントロピー項 $T_b \Delta_{\text{vap}} S$ は、融解エントロピー項 $T_m \Delta_{\text{fus}} S$ に比べて非常に大きい。

【問 157】 2018 年度予備試験 問 5

冷蔵庫やエアコンは気体を冷媒（熱媒体）に用いて、閉鎖系となる循環パイプの中で断熱膨張させることで温度を低下させ、庫内・室内の冷却に利用します。熱を吸収した冷媒気体を断熱圧縮し、庫外・室外で放熱させるのです。以下の気体がいずれも理想気体と同じモル体積であると近似した場合に、冷却に優れているもの上位 3 つを選びなさい。なお、定量的な根拠を説明しなさい。

気体	組成式	分子量	密度 (kg/m ³)	熱容量 (kJ/kg/K)	熱伝導率 (mW/m/K)
アルゴン	Ar	39.95	1.313	0.519	21.1
水蒸気	H ₂ O	18.02	0.578	2.098	24.1
窒素	N ₂	28.01	0.887	1.043	31.3
アンモニア	NH ₃	17.03	0.54	2.240	33.3
炭酸ガス	CO ₂	44.01	1.40	0.921	22.0
メタン	CH ₄	16.04	0.528	2.449	50.0
CFC-11	CCl ₃ F	137.40	1.476	0.565	7.59
CFC-12	CCl ₂ F ₂	120.90	1.532	0.616	9.33
CFC-14	CF ₄	88.00	1.317	0.696	18.0
HFC-134a	C ₂ H ₂ F ₄	102.03	1.206	0.852	14.5

▼断熱膨張では熱エネルギー q の授受がないので、Clausius の定義から

$$\Delta S = \frac{q}{T} = 0 \quad (189')$$

▼閉鎖系でのエントロピー変化を温度低下 $T_H \rightarrow T_L$ と体積増大 $V_S \rightarrow V_B$ で表すと、

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_L}{T_H} + nR \ln \frac{V_B}{V_S} \quad (204'')$$

▼断熱膨張における体積増大が同じ条件であるとき、冷却効率を上げるには

$$\ln \frac{T_L}{T_H} = \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_S}{V_B}$$

を小さくすればよい。モル熱容量 C_V が大きいものが適している。全てのデータを計算するのは時間がかかる。キログラム熱容量が大きく、分子量が大きいものを選ぶと、水蒸気で約 $18 \times 2 = 36$ 、アンモニアで約 $17 \times 2 = 34$ 、炭酸ガスで約 $44 \times 0.9 = 40$ となるのに対して、CFC-14 で約 $88 \times 0.7 = 62$ となり、キログラム熱容量は小さくてもフロン類や代替フロンが効果的である。（闇雲に計算をしていると試験時間を浪費する）

▼これらについてそれぞれを計算すると、以下が上位 3 つとなる。

- HFC-134a (86.9 J/mol/K)
- CFC-11 (77.6 J/mol/K)
- CFC-12 (74.5 J/mol/K)

▼対称性の低い分子のほうが振動運動や回転運動として熱を蓄積できるので熱容量が大きい。フロン類や代替フロンは可燃性や毒性が低く最適であるが、逆にフロン類にはオゾン層破壊リスク、代替フロンには温室効果増大リスクがある。

【問 158】 2018 年度期末試験 問 2/2018 年度追再試験 問 2

大気圧下で引火性ガスボンベにチューブを繋いでバーナーを接続しました。バーナーの栓を締めたことは確認しましたが、ボンベのバルブを開く操作を急いだために、爆発事故になってしまいました。チューブ内にあった空気の温度が何度になったか計算しなさい。なお、室温は 27°C 、ボンベの内圧は 125 気圧、この引火性ガスの定容モル熱容量は $25 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ です。

【ヒント】ここでの系とは、1 気圧で繋いだときのチューブの容積 V_1 ぶんの空気である。ボンベの栓をゆっくり開けば系を等温圧縮できたはずだが、急に開いてしまったので引火性ガスが系を体積 V_2 まで断熱圧縮してしまった。

▼ Hess の法則により、断熱圧縮を、温度 T_1 で系の体積が V_1 から V_2 まで等温圧縮し、体積 V_2 において温度 T_2 まで上昇したと分割して計算する。

▼ 第一に、 $p_1 = 1$ 気圧における系の体積 V_1 において等温圧縮を仮定すると、 $p_2 = 125$ 気圧のガスが噴出したとき系の体積 V_2 は Boyle の法則から、

$$p_2 V_2 = p_1 V_1$$

$$V_2 = \frac{V_1}{125}$$

▼ 第二に、断熱圧縮の結果として温度が上昇する。

系が受け取った熱エネルギー q はゼロで、Clausius のエントロピー変化の定義から、

$$\Delta S = \frac{q}{T_2} = 0 \quad (189')$$

閉鎖系における ΔS は下式で与えられ、これがゼロになる。

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (204')$$

▼ これに $T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$ 、 $C_V = 25 \div 3R$ 、 $V_2 = \frac{V_1}{125}$ を代入すると、

$$3nR \ln \frac{T_2}{300} = -nR \ln \frac{V_1/125}{V_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{300} = -\frac{1}{3} \ln \left(\frac{1}{125} \right)$$

$$= +\ln \left(\frac{5^3}{1} \right)^{1/3} = \ln 5$$

$$\frac{T_2}{300} = 5$$

$$T_2 = 300 \times 5 = 1500 \text{ K}$$

▼ これより、およそ 1200°C になったと推定される。(有効桁数は 2 桁)