

学生番号

氏名

- 提出する必要はありません。化学独自ホームページに掲載した解答例で考え方を確認してください。
- 得られた数値は有効桁数に留意し、単位を付けること。計算問題では数値だけではなく、必ず計算の過程も示すこと。
- スペースが足りない場合は裏面を使ってください。
- ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 気体定数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

問題 1 以下の各問に答えなさい。

問 1 断熱過程において、理想気体が外界にする仕事 $W' = \frac{nR}{\gamma-1}(T_i - T_f)$ と内部エネルギー変化 ΔU が以下の関係式になることを示しなさい。ここで、 $\gamma = C_p/C_v = 5/3$ である。

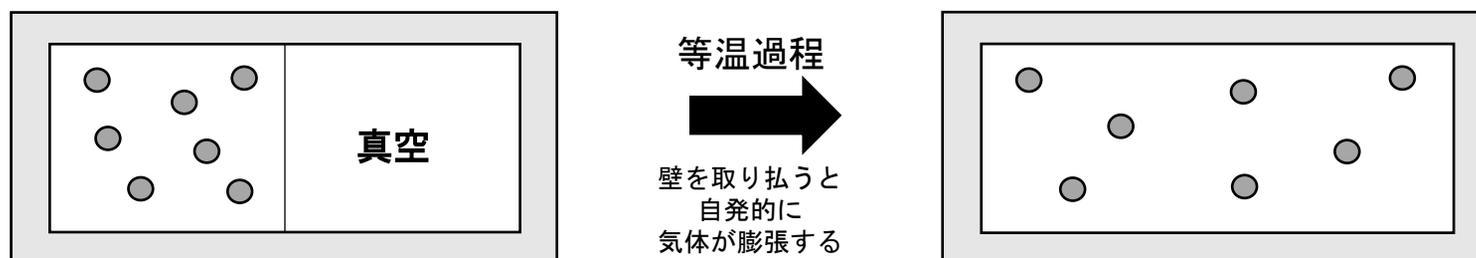
$$W' = -\Delta U$$

断熱過程における理想気体が外界にする仕事 W' の関係式を変形と確認することができる。

$$W' = \frac{nR}{\gamma-1}(T_i - T_f) = \frac{nR}{\frac{5}{3}-1}(T_i - T_f) = \frac{nR}{\frac{2}{3}}(T_i - T_f) = \frac{3}{2}nR(T_i - T_f) = -\frac{3}{2}nR(T_f - T_i) = -\frac{3}{2}nR\Delta T = -\Delta U$$

断熱過程の熱力学第一法則 $\Delta U = W = -p\Delta V = -W'$ と一致することが確認された。

問 2 下図のように体積 $2V$ の容器を壁で半分に区切り、片方の空間に気体（分子数 N 、体積 V ）を入れ、もう片方の空間は真空にした。壁を取り払ったとき、気体は自発的に容器内の空間に広がった。エントロピーの式 $S = Nk_B \ln(V/N)$ をもちいて、このときの自発的な変化に伴うエントロピー変化 ΔS を求めなさい。



壁をとる前の初期状態のエントロピー S_i は $S_i = Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right)$ である。

壁を取った後の最終状態のエントロピー S_f は $S_f = Nk_B \ln\left(\frac{2V}{N}\right)$ である。

現象の前後の差をとると以下ようになる。

$$\Delta S = S_f - S_i = Nk_B \ln\left(\frac{2V}{N}\right) - Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) = Nk_B \ln\left(\frac{2V/N}{V/N}\right) = Nk_B \ln 2 > 0$$

$\ln 2 > 0$ なので、得られた関係式でもエントロピーが増大していることが確認された。

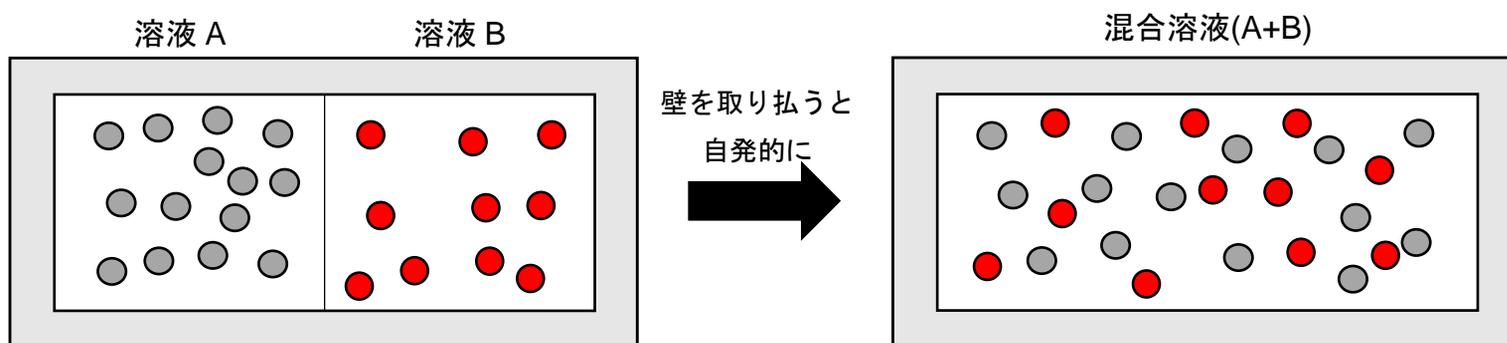
問 3 問 2 において $2V = 44.8 \text{ L}$ 、 $N = 6.02 \times 10^{23}$ として ΔS を求めなさい。また、系の乱雑さは増加するか減少するかを答えなさい。

問 2 で得られた関係式に値を代入して求める。

$$\Delta S = Nk_B \ln 2 = 6.02 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} \times \ln 2 = 8.314 \times \ln 2 = +5.76 \text{ J/K}$$

よって $\Delta S > 0$ であり、自発的な現象ではエントロピー S が増加し、系が乱雑になっていることが確認された。

問4 下図のように体積 $2V$ の容器を壁で半分に区切り、片方の空間にA溶液（イオン化しない溶質Aが溶けた水溶液で、溶質 n_A mol、分子数 N_A 、体積 V ）を入れ、もう片方の空間にはB溶液（イオン化しない溶質Bが溶けた水溶液で、溶質 n_B mol、分子数 N_B 、体積 V ）を入れた。壁を取り払ったとき、2つの溶液は自発的に交じり合って容器内の空間に広がった。エントロピーの式 $S = Nk_B \ln(V/N)$ をもちいて、このときのエントロピー変化を求めなさい。



初期状態のA溶液とB溶液のそれぞれのエントロピー $S_{i,A}$ 、 $S_{i,B}$ は

$$S_{i,A} = N_A k_B \ln \frac{V}{N_A}, \quad S_{i,B} = N_B k_B \ln \frac{V}{N_B}$$

初期状態のエントロピー S_i は

$$S_i = S_{i,A} + S_{i,B} = N_A k_B \ln \frac{V}{N_A} + N_B k_B \ln \frac{V}{N_B}$$

最終状態のA溶液とB溶液のエントロピー $S_{f,A}$ 、 $S_{f,B}$ は

$$S_{f,A} = N_A k_B \ln \frac{2V}{N_A}, \quad S_{f,B} = N_B k_B \ln \frac{2V}{N_B}$$

最終状態のエントロピー S_f は

$$S_f = S_{f,A} + S_{f,B} = N_A k_B \ln \frac{2V}{N_A} + N_B k_B \ln \frac{2V}{N_B}$$

ΔS は

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i = N_A k_B \ln \frac{2V}{N_A} + N_B k_B \ln \frac{2V}{N_B} - \left[N_A k_B \ln \frac{V}{N_A} + N_B k_B \ln \frac{V}{N_B} \right] \\ &= N_A k_B \ln \frac{2V}{N_A} - N_A k_B \ln \frac{V}{N_A} + N_B k_B \ln \frac{2V}{N_B} - N_B k_B \ln \frac{V}{N_B} = N_A k_B \ln 2 + N_B k_B \ln 2 \end{aligned}$$

問5 問4において $2V = 2.00$ L、 $n_A = 0.500$ mol、 $n_B = 0.100$ molとして ΔS を求めなさい。また、**系の乱雑さ**は増加するか減少するかを答えなさい。

問4で得られた関係式に値を代入して求める。

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_A k_B \ln 2 + N_B k_B \ln 2 \\ &= 0.500 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} \ln 2 + 0.100 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} \ln 2 \\ &= 0.500 \times 8.314 \times \ln 2 + 0.100 \times 8.314 \times \ln 2 \\ &= 2.881 + 0.5758 = +3.46 \text{ J/K} \end{aligned}$$

よって、自発的な現象である混合（拡散）によってエントロピーが増加し、系が乱雑になっていることが確認された。