化学熱力学A　2006年度　解答

問1.（クラペイロン・クラウジウスの式の証明　資料(8)）

証）$dG = -SdT + VdP$ より

$$dg^g = -S^g dT + V^g dP \quad \cdots (1)$$

$$dg^l = -S^l dT + V^l dP \quad \cdots (2)$$

平衡状態で $dg^g = dg^l$

(1)−(2) 式で

$$\underbrace{dg^g - dg^l}_{=0} = -(S^g - S^l)dT + (V^g - V^l)dP$$

$$(S^g - S^l)dT = (V^g - V^l)dP$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad \left(\Delta S = \frac{\Delta H}{T}\right)$$

問2 (1) $H_s = G_s + TS_s$

$H_l = G_l + TS_l$ より

$$\Delta H_{s\to l} = H_l - H_s = (G_l - G_s) + (S_l - S_s)T \quad -①$$

氷と水は平衡状態にあるので. $G_l = G_s$

よって ①は. $\Delta H_{s\to l} = \Delta S_{s\to l} \times T$

$$6006 = \Delta S_{s\to l} \times 273 \qquad \Delta S_{s\to l} = 22$$

(2) 資料(8)　6.9(2)の式より

$$\Delta H^l_{273\to283} = \int_{273}^{283} C_{pl}\, dT$$

$$= 75 \times (283-273) = 750 \qquad \Delta H^l_{273\to283} = 750\ \mathrm{J/mol}$$

$$\Delta S^l_{273\to283} = \int_{273}^{283} C_{pl}/T \cdot dT$$

$$= 75 \times \ln(283/273) = 2.7 \qquad \Delta S^l_{273\to283} = 2.7\ \mathrm{J/K\cdot mol}$$

(3)
$$\begin{array}{ccc} 0^\circ\mathrm{C}\ 氷 & & 水 \\ \downarrow & & \uparrow \\ 10^\circ\mathrm{C}\ \underset{g_s}{氷} & \xrightarrow[\Delta G]{} & \underset{g_l}{水} \end{array}$$

左図のように $\Delta G_s, \Delta G_l$ を定める。

0°C で氷と水は平衡なので. $\Delta G = g_l - g_s \quad -②$

$$\Delta H^s_{273\to283} = \int_{273}^{283} C_{p,s} \cdot dT = 380$$

$$\Delta S^s_{273\to283} = \int_{273}^{283} C_{p,s}/T \cdot dT = 38 \times 3.6 \times 10^{-2} = 1.368$$

$$g_l = (H^l_{273} + \Delta H^l_{273\to283}) - 283(S^l_{273} + \Delta S^l_{273\to283})$$

$$g_s = (H^s_{273} + \Delta H^s_{273\to283}) - 283(S^s_{273} + \Delta S^s_{273\to283})$$

② より.

$$\Delta G = \Delta H_{s\to l} + (750 - \Delta H^s_{273\to283}) - 283\{\Delta S_{s\to l} + (2.7 - \Delta S^s_{273\to283})\}$$

$$= 6006 + 750 - 380 - 283(22 + 2.7 - 1.368)$$

$$\fallingdotseq -226$$

$$\Delta G = -226\ \mathrm{J/K\cdot mol}$$

＊やっぱり文字で表現するのは難しいものですね。

問3 $\overset{\alpha}{A_2(g)} = 2A(g)$ 計

はじめ	1	0	
おわり	$1-\alpha$	2α	$1+\alpha$
分圧	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}P$	P

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \times P$$

温度T, 全圧1.0 atm, $\alpha = 0.50$ を代入して.

$$K_p = \frac{4 \times 0.5^2}{0.5 \times 1.5} \times 1 = \frac{4}{3}.$$

よって温度T, 全圧 3/16 atm のとき. $K_p = \frac{4}{3}$ より

$$\frac{4}{3} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \times \frac{3}{16}$$

$16(1-\alpha^2) = 9\alpha^2$. $\alpha > 0$ より $\underline{\alpha = 0.80}$