

化学熱力学A 2006年度 解答

問1. (クラペイロフ・クラウジウスの式の証明 資料(8))

証) $dG = -SdT + VdP$ より

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

$$dg^l = -S^l dT + V^l dP \quad \dots (2) \quad \text{平衡状態で } dg^g = dg^l$$

(1)-(2) 式で

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

$$= 0$$

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

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (\Delta S = \frac{\Delta H}{T})$$

問2 (1) $H_s = G_s + TS_s$

$H_l = G_l + TS_l$ より

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

氷と水は平衡状態にあるので $G_l = G_s$

よって (1) は $\Delta H_{s \rightarrow l} = \Delta S_{s \rightarrow l} \times T$

$$6006 = \Delta S_{s \rightarrow l} \times 273 \quad \underline{\Delta S_{s \rightarrow l} = 22}$$

(2) 資料(8) 6.9(2)の式より

$$\Delta H_{273 \rightarrow 283}^l = \int_{273}^{283} C_{p,l} dT$$

$$= 75 \times (283 - 273) = 750$$

$$\Delta H_{273 \rightarrow 283}^l = 750 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{273 \rightarrow 283}^l = \int_{273}^{283} \frac{C_{p,l}}{T} dT$$

$$= 75 \times \ln(283/273) = 2.7$$

$$\Delta S_{273 \rightarrow 283}^l = 2.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

(3) 0°C 氷

水

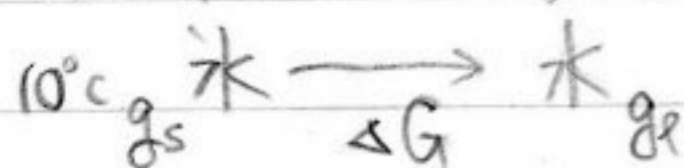
左図のように $\Delta G_s, \Delta G_l$ を定める。

$\Delta G_s \downarrow$

$\uparrow \Delta G_l$

0°C で氷と水は平衡なので $\Delta G = g_l - g_s$

②



$$\Delta H_{273 \rightarrow 283}^s = \int_{273}^{283} C_{p,s} dT$$

$$= 380$$

$$g_l = (H_{273}^l + \Delta H_{273 \rightarrow 283}^l) - 283(S_{273}^l + \Delta S_{273 \rightarrow 283}^l)$$

$$g_s = (H_{273}^s + \Delta H_{273 \rightarrow 283}^s) - 283(S_{273}^s + \Delta S_{273 \rightarrow 283}^s)$$

$$\Delta S_{273 \rightarrow 283}^s = \int_{273}^{283} \frac{C_{p,s}}{T} dT$$

$$= 38 \times 3.6 \times 10^{-2} = 1.368$$

② より

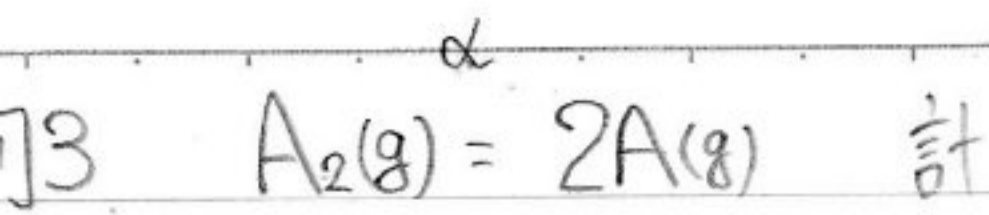
$$\Delta G = \Delta H_{s \rightarrow l} + (750 - \Delta H_{273 \rightarrow 283}^s) - 283 \{ \Delta S_{s \rightarrow l} + (2.7 - \Delta S_{273 \rightarrow 283}^s) \}$$

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

$$= -226$$

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

* やはり文字で表現するのが難しいものですね。



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 $3/16 \text{ atm}$ のとき $K_p = \frac{4}{3}$ と

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

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