化学熱力学A　2009年度 解答

問1

(i) 1mol 理想気体で $C_P - C_V = R$ の証明

証) $C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ … (1)

$H = U + PV$

また 条件より $\partial U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ … (2)

P=一定の条件で (2)の条件を dT で割ると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

これを (1)に代入して

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

温度一定 ⇒ 内部エネルギー変化 0

1mol の理想気体では $PV = RT$ なので　$C_P - C_V = R$

(ii) $U = \frac{1}{2}\nu RT$ のとき

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2}\nu R$　　$C_P = C_V + R = \frac{1}{2}(\nu + 2)R$

よって $\frac{C_P}{C_V} = \frac{\nu + 2}{\nu}$

問2

＊反応の進行＊
ある反応 A→B で "$G_A = G_B$" 平衡状態
"$G_A > G_B$" Bの方が安定で A→B に反応が進む

(1) $SnO_2 + 2H_2 = Sn + 2H_2O$
G_A　　G_B

$G_A = -355000$, $G_B = -376000$

$G_A > G_B$ より A→B に反応が進行するので 自発的に進行する。

(2) 80℃ $C_6H_6(l) = C_6H_6(g)$
G_A　　G_B

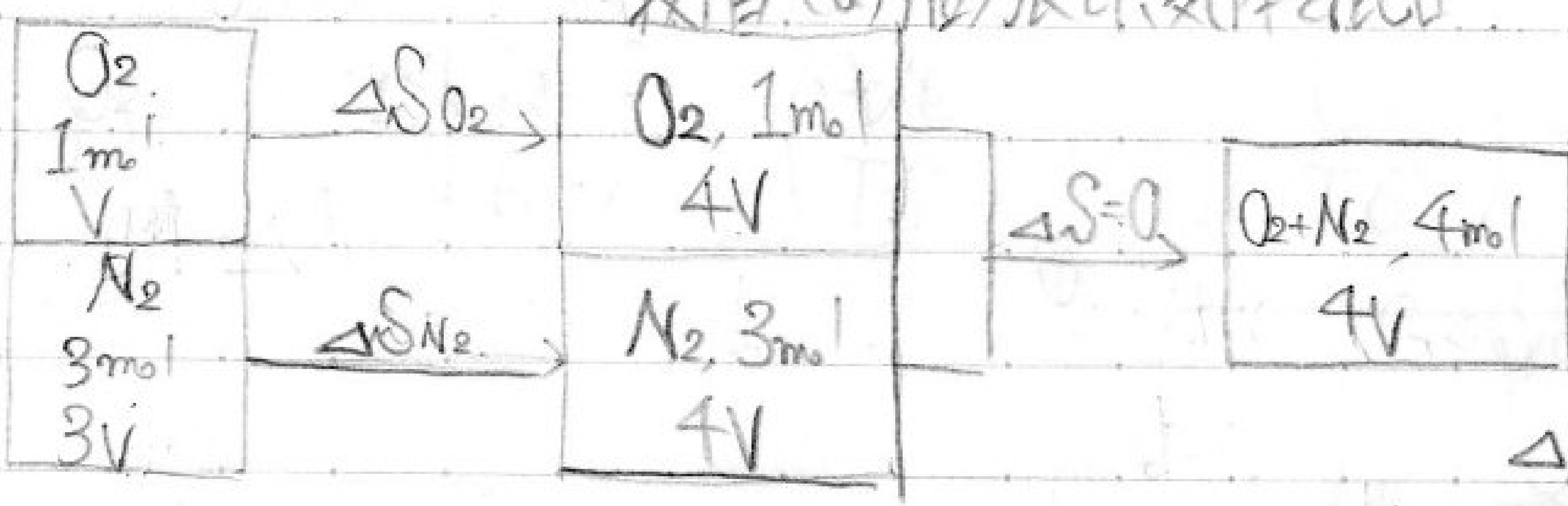
$G_A = G_A^\circ - (80-25)\times 172 = 124500 - 9460 = 115040$

$G_B = G_B^\circ - (80-25)\times 272 = 129700 - 14960 = 114740$

$G_A > G_B$ より A→B に反応が進行するので 自発的に進行する。

$T_1 \sim T_2$ の温度範囲で S が一定のとき
$\Delta G = G_2 - G_1$
$= -\int_{T_1}^{T_2} S\,dT = -(T_2 - T_1)S$

(3) 資料(6) 5.3(4)より 段階(a) 気体 O_2, N_2 をそれぞれ混合後体積まで膨張させる。
段階(b) 膨張した気体を混合



$\Delta S_{O_2} = 1\times R\times \ln\frac{4V}{V} = R\times\ln 4$

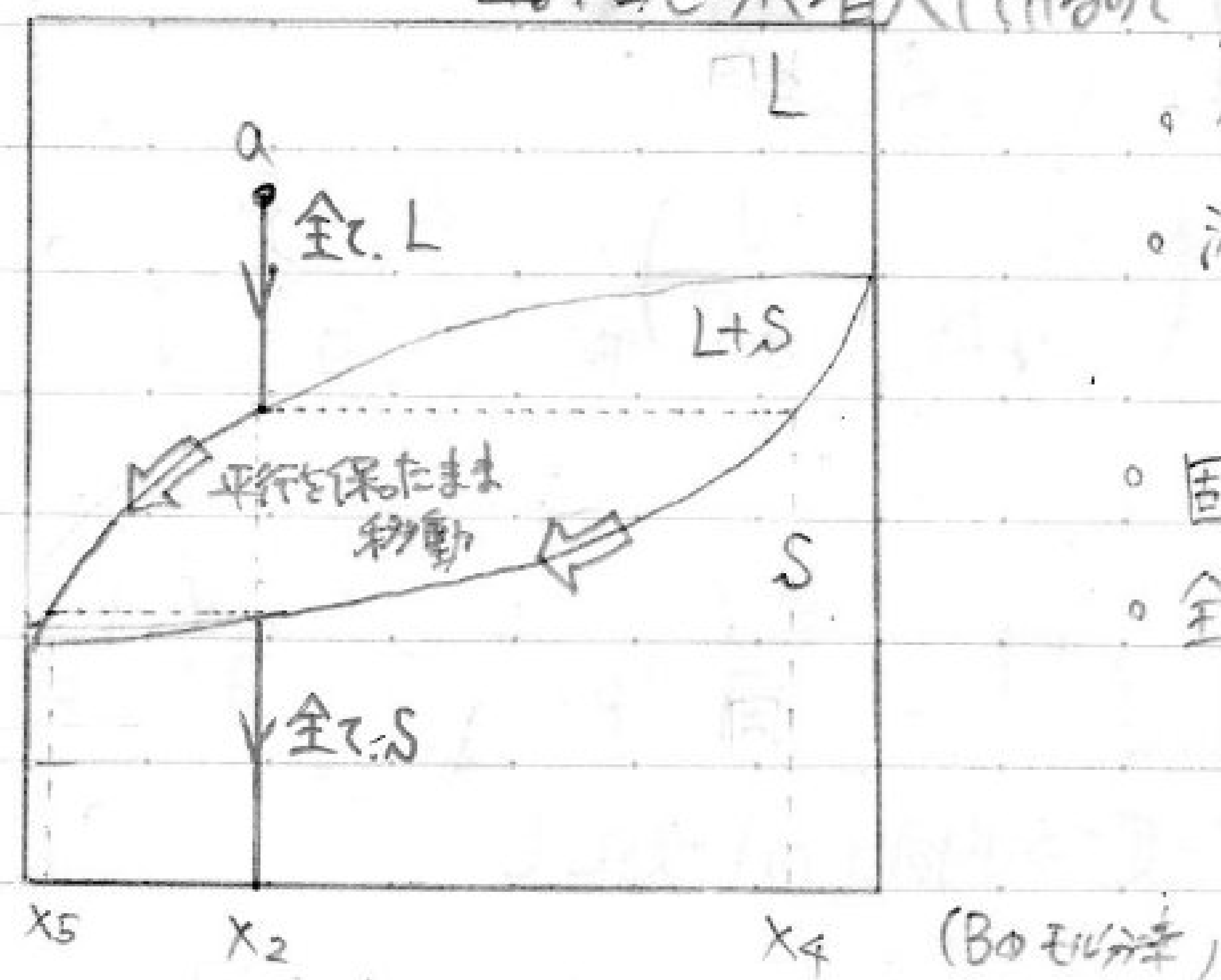
$\Delta S_{N_2} = 3\times R\times \ln\frac{4V}{3V} = 3R\times\ln 4/3$

よって全体のエントロピー変化は

$\Delta S_{O_2}+\Delta S_{N_2} = R\{\ln 4\times(\frac{4}{3})^3\} > 0$

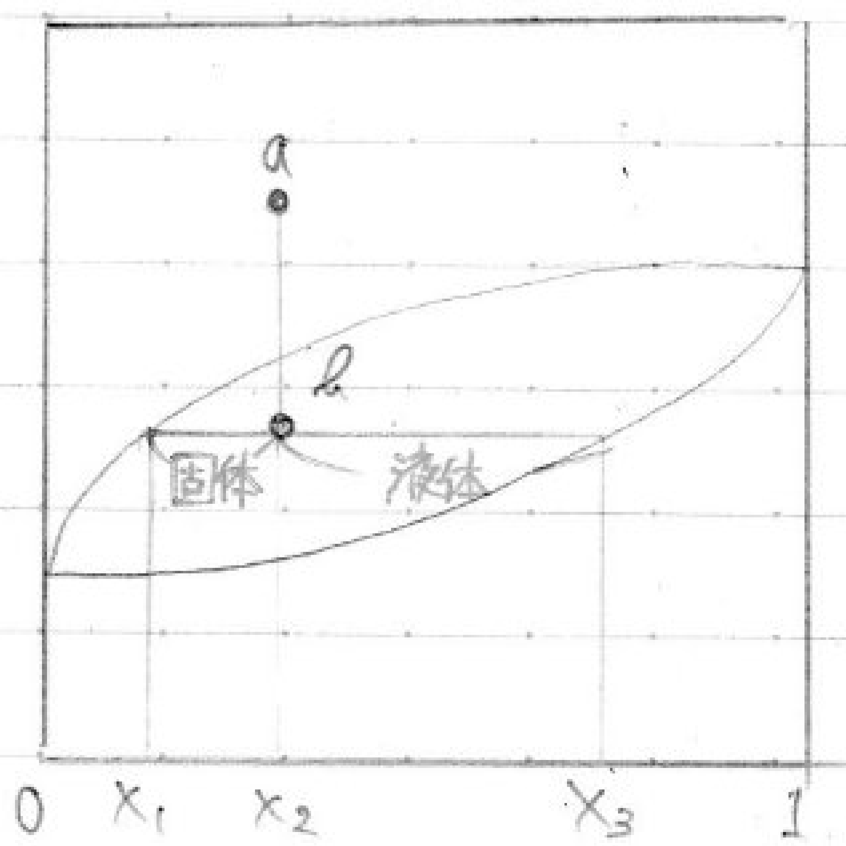
エントロピーが増大しているので反応は自然に進行する。

問3 (1) 右図を頑張って文字にして下さい。



- 全てL
- 液相線と交わって B 液中: x_2
  固中: x_4
- 固中の割合が x_2 になる所まで移動
- 全てS

(2)



液体の存在比率 $\frac{x_3-x_2}{x_3-x_1}$

固体の存在比率 $\frac{x_2-x_1}{x_3-x_1}$

問4

	$AB(g) \overset{\alpha}{=}$	$A(g)$ +	$B(g)$	計
初め	1	0	0	1
終わり	$1-\alpha$	α	α	$1+\alpha$
分圧	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	P

$$K_P = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha}P\times\frac{\alpha}{1+\alpha}P}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}\times P$$

$P=1.0$ $\alpha=0.50$ を代入して

$$K_P = \frac{\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}\times\frac{3}{2}}\times 1.0 = \frac{1}{3}$$

よって $\alpha=0.80$ とするときの $P=P_A$ とすると

$$\frac{1}{3} = \frac{0.8\times0.8}{0.20\times1.8}\times P_A$$

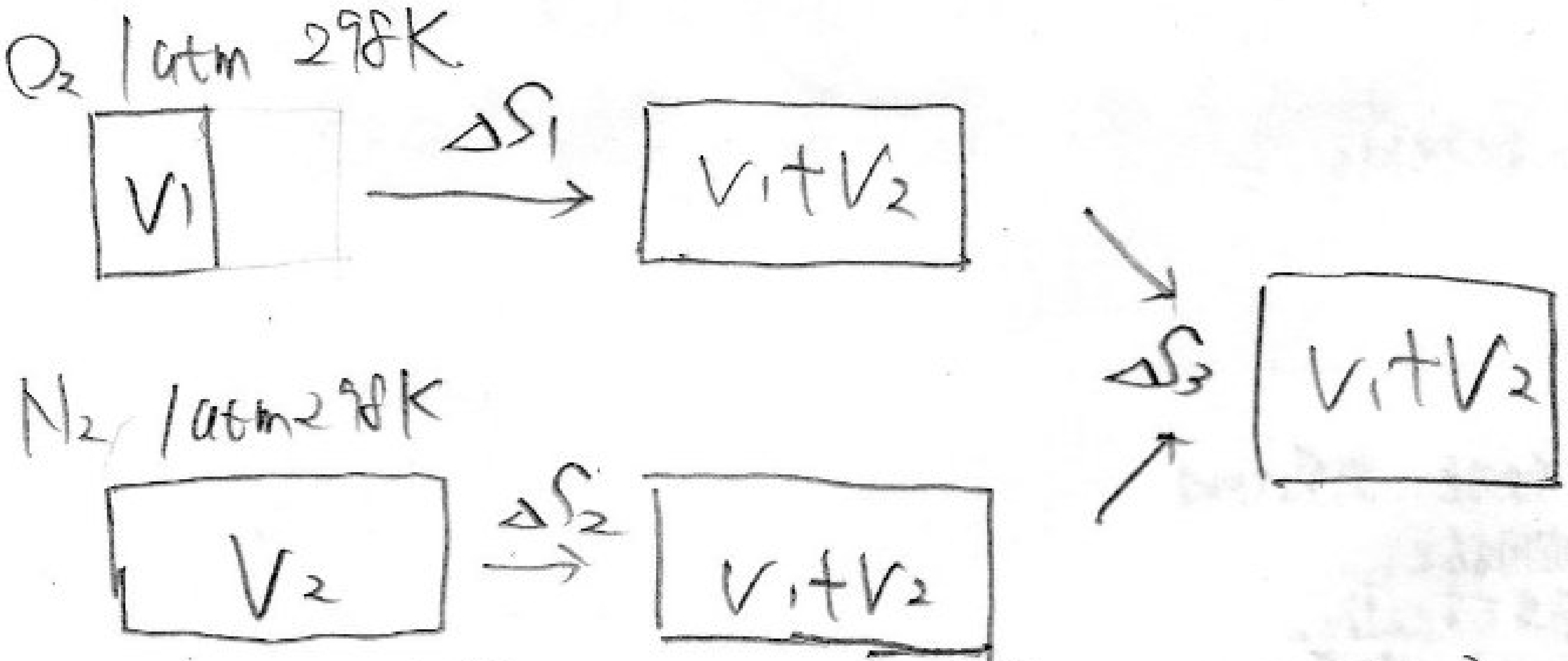
$$P_A = \frac{16}{3} = 5.11\cdots$$

よって 全圧Pを 5.1atm にすればよい。

感想 ・問2(3)は あれでいいのかな? あれ以外にやる事が思いつかない…。
いちおう 他クラスの人にも聞いてみます。別案があったら教えて下さい。

問(3). エントロピーバージョン

エントロピーが増大するならば、その変化は自然に起こる。



温度一定 P変化

$$dS = \frac{Q}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S_1 = \int_{V_1}^{V_1+V_2} 1 \cdot \frac{R}{V} dV = R\ln\frac{V_1+V_2}{V_1} = R\ln\frac{1+3}{1} = R\ln 4$$

$$\Delta S_2 = \int_{V_2}^{V_1+V_2} 3 \cdot \frac{R}{V} dV = 3R\ln\frac{V_1+V_2}{V_2} = 3R\ln\frac{4}{3}$$

$\Delta S_3 = 0$ （∵ 熱の出入りなし）

$$\therefore \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = R\ln 4 + 3R\ln\frac{4}{3}$$

$$= R\ln\left(4\left(\frac{4}{3}\right)^3\right) = R\ln\frac{4^4}{3^3} > 0$$

∴ エントロピーが増大するので変化は自発的に起こる。

問2(2).

直接は無理そう.

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\begin{tikzcd} 353\text{K}\ l \arrow[r, "\Delta G"] \arrow[d, "\Delta G_1\ 定圧"'] & g\ 353\text{K} \\ l\ 298\text{K} \arrow[r, "\Delta G_2"'] & g\ 298\text{K} \arrow[u, "定圧\ \Delta G_3"'] \end{tikzcd}$$

$$\Delta G_1 = -\int_{353}^{298} S_l\, dT = -172\times(298-353) = 9460$$

$$\Delta G_2 = 129700 - 124500 = 5200$$

$$\Delta G_3 = -\int_{298}^{353} S_g\, dT = -272\times(353-298) = -14960$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -300 < 0$$

∴ 自発的に進行する。