

基礎物理化学(熱力学) (担当教員: 林 重彦)

レポート 一回目 略解

ver. 1 (07/16/2019)

間違いを発見した人は、林(hayashig@kuchem.kyoto-u.ac.jp)にご連絡下さい。

[問題 1]

$$h = \frac{p}{\rho g} = \frac{101 \times 10^3 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}}{1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 9.81 \text{ m s}^{-2}} \\ = 10.3 \text{ m}$$

[問題 2]

(a)

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \langle s \rangle \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty s^3 e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} ds \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left[s^2 \times -\frac{RT}{M} e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} \right]_0^\infty \\ &\quad + 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{2RT}{M} \int_0^\infty s e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} ds \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{2RT}{M} \left[-\frac{RT}{M} e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} \right]_0^\infty \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{2RT}{M} \times \frac{RT}{M} \\ &= \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned}\langle s^2 \rangle &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty s^4 e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} ds \\&= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left[s^3 \times -\frac{RT}{M} e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} \right]_0^\infty \\&\quad + 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{3RT}{M} \int_0^\infty s^2 e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} ds \\&= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{3RT}{M} \left[s \times -\frac{RT}{M} e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} \right]_0^\infty \\&\quad + 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{3RT}{M} \times \frac{RT}{M} \int_0^\infty e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} ds \\&= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{3RT}{M} \times \frac{RT}{M} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \\&= \frac{3RT}{M}\end{aligned}$$

$$c = \sqrt{\langle s^2 \rangle} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

よって式 (1)

$$c = \left(\frac{3\pi}{8} \right)^{1/2} \bar{c}$$

が確認された。

(c)

$$\frac{d}{ds} F(s) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left[2s - \frac{M}{RT} s^3 \right] e^{-\frac{Ms^2}{2RT}} = 0$$

を満たす s が c_{mp} となる。ここで、 $s=0, \infty$ は自明に極小値を与える。従って、

$$2s - \frac{M}{RT} s^3 = 0$$

より、

$$c_{mp}^2 = \frac{2RT}{M}$$

c_{mp} は正なので、

$$c_{mp} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$$

となる。

また、 c 及び $\bar{c}$ との関係は、

$$c_{mp} = \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/2} \bar{c} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} c$$

となり、 c_{mp} が一番小さい。

[問題 3]

(a) 気体の状態方程式の結合形より

$$\frac{104 \text{ kPa} \times 2.0 \text{ m}^3}{294.3 \text{ K}} = \frac{52 \text{ kPa} \times V}{268.2 \text{ K}}$$

$$V = 3.6 \text{ m}^3$$

(b)

$$\frac{104 \text{ kPa} \times 2.0 \text{ m}^3}{294.3 \text{ K}} = \frac{0.88 \text{ kPa} \times V}{221.2 \text{ K}}$$

$$V = 177 \text{ m}^3$$

[問題 4]

(a) 気体の状態方程式より、 H_2 は 2 atm、 N_2 は 1 atm。

(b) ドルトンの法則により、全圧は 3 atm。

[問題 5]

1 mol 当たりの平均運動エネルギーを $\langle E_K^{mol} \rangle$ 、一分子あたりのそれを $\langle E_K \rangle$ とする。

$$\langle E_K^{mol} \rangle = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 3.71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle E_K \rangle = \langle E_K^{mol} \rangle / N_A = 3.71 \text{ kJ mol}^{-1} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.16 \times 10^{-21} \text{ J}$$

[問題 6]

d をアルゴン原子の直径とすると、 $\pi d^2 = \sigma = 0.36 \text{ nm}^2$ より、 $d = 0.34 \text{ nm}$ 。

$$\lambda = \frac{RT}{2^{1/2} N_A \sigma p} = 10d$$

より、

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{2^{1/2} N_A \sigma \times 10d} \\ &= \frac{8.31 \text{ kPa L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2^{1/2} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 0.36 \text{ nm}^2 \times 10 \times 0.34 \text{ nm}} \\ &= 2.4 \times 10^3 \text{ kPa} \end{aligned}$$

[問題 7]

気体の状態方程式 $pV = nRT$ を考慮すると、

$$\lambda = \frac{RT}{2^{1/2} N_A \sigma p} = \frac{V}{2^{1/2} n N_A \sigma}$$

より、体積一定では、 λ は温度に依存しない(温度が上れば分子の速度が速くなるが、体積が変わらなければ、分子と分子との衝突までの“距離”は変わらない)。

[問題 8]

CH_4 のモル質量 16.05 g mol^{-1}

物質質量 $n = 4.50 \text{ g} / 16.05 \text{ g mol}^{-1} = 2.80 \times 10^{-1} \text{ mol}$

(a)

$$\begin{aligned} \omega &= -p_{\text{ext}} \Delta V \\ &= -30.0 \text{ kPa} \times 3.3 \text{ dm}^3 \\ &= -99 \text{ J} \end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned} \omega &= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= -2.80 \times 10^{-1} \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310 \text{ K} \times \ln \frac{16.0 \text{ dm}^3}{12.7 \text{ dm}^3} \\ &= -167 \text{ J} \end{aligned}$$

[問題 9]

温度変化があるときの仕事を ω' とすると、

$$\begin{aligned}
\omega' &= -\int_{V_i}^{V_f} p dV \\
&= -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \\
&= -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{T_i - c(V - V_i)}{V} dV \\
&= -nR \left[T_i \ln \frac{V_f}{V_i} + cV_i \ln \frac{V_f}{V_i} - c(V_f - V_i) \right]
\end{aligned}$$

定温のときの仕事 ω は

$$\omega = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

であるので、

$$\begin{aligned}
\omega' - \omega &= -nR \left[cV_i \ln \frac{V_f}{V_i} - c(V_f - V_i) \right] \\
&= -nRcV_i \left[\ln \frac{V_f}{V_i} - \left(\frac{V_f}{V_i} - 1 \right) \right] \\
&> 0
\end{aligned}$$

上式の大括弧の中は常に負になることに注意せよ ($V_f/V_i = x$ において $y = \ln x$ と $y = x - 1$ のグラフを書いてみると良くわかる)。

[問題 10]

部屋の体積 $V = 5.5 \times 6.5 \times 3.0 \text{ m}^3 = 107 \times 10^3 \text{ L}$

物質質量 $n = 107 \times 10^3 \text{ L} / 24.8 \text{ L mol}^{-1} = 4310 \text{ mol}$

エネルギー $E = 21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 10 \text{ K} \times 4310 \text{ mol} = 905 \text{ kJ}$

時間 $t = \frac{905 \text{ kJ}}{1.5 \text{ kJ s}^{-1}} = 603 \text{ s}$

[問題 11]

温度上昇 $\Delta T = 25 \text{ K}$

$q = nC_p \Delta T = 29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 25 \text{ K} \times 3.0 \text{ mol} = 2.21 \text{ kJ}$

定圧過程なので、 $\Delta H = q = 2.21 \text{ kJ}$

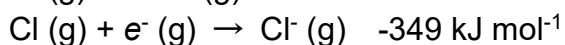
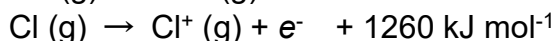
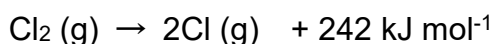
体積変化 $\Delta V = \frac{nR\Delta T}{p} = \frac{3.0 \text{ mol} \times 8.21 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 25 \text{ K}}{3.25 \text{ atm}} = 1.89 \text{ L}$

体積変化による仕事

$\omega = -p\Delta V = -3.25 \text{ atm} \times 1.89 \text{ L} = -3.25 \times 101 \text{ kPa} \times 1.89 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -0.62 \text{ J}$

$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 1.59 \text{ kJ}$

[問題 12]

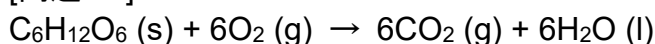


$$\text{モルエンタルピー変化 } \Delta H_m = 1153 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{物質質量 } n = 10.0 \text{ g} / (35.45 \text{ g mol}^{-1} \times 2) = 0.141 \text{ mol}$$

$$\Delta H = 1153 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0.141 \text{ mol} = 162 \text{ kJ}$$

[問題 13]



グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ のモル質量

$$M = 6 \times 12.01 \text{ g mol}^{-1} + 12 \times 1.001 \text{ g mol}^{-1} + 6 \times 16.00 \text{ g mol}^{-1} = 180.1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{物質質量 } n = 0.3212 \text{ g} / 180.1 \text{ g mol}^{-1} = 1.783 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{燃焼内部エネルギー変化 } \Delta_c U = -C_v \Delta T = -641 \text{ J K}^{-1} \times 7.793 \text{ K} = -4995 \text{ J}$$

$$\text{標準燃焼内部エネルギー } \Delta_c U^\circ = -4995 \text{ J} / 1.783 \times 10^{-3} \text{ mol} = -2801 \text{ kJ mol}^{-1}$$

標準燃焼エンタルピー

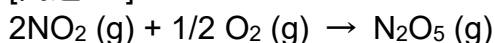
$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta \nu_{\text{gas}} RT$$

$$= -2801 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \times RT \quad (\Delta \nu_{\text{gas}} = 0)$$

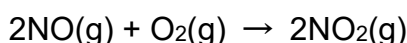
$$= -2801 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) &= 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) \\ &= 6 \times -393.51 \text{ kJ mol}^{-1} + 6 \times -285.83 \text{ kJ mol}^{-1} + 2801 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1275 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

[問題 14]



$$\Delta_f H^\circ = -110.2 \text{ kJ mol}^{-1} / 2 = -55.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = -114.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2 \times \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) = 180.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})) &= 180.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 114.1 \text{ kJ mol}^{-1} - 55.1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 11.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$