

基礎物理化学(熱力学) (担当教員: 林 重彦)

レポート 二回目 略解

ver. 1 (07/16/2019)

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

[問題 1]

$$\text{物質質量 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.00 \text{ atm} \times 15 \text{ L}}{8.21 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 250 \text{ K}} = 0.731 \text{ mol}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_i}{V_f} \text{ より、}$$

$$V_f = V_i \exp\left(\frac{\Delta S}{nR}\right) = 15 \text{ dm}^3 \times \exp\left(\frac{-10.0 \text{ J K}^{-1}}{0.731 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}\right) = 2.89 \text{ dm}^3$$

[問題 2]

$$\text{水のモル質量 } M = 2 \times 1.01 \text{ g mol}^{-1} + 16.0 \text{ g mol}^{-1} = 18.2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{物質質量 } n = 100 \text{ g} / 18.02 \text{ g mol}^{-1} = 5.55 \text{ mol}$$

圧力一定なので、 $\Delta H = q$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dH}{T} = nC_{p,m} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = nC_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= 75.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 5.55 \text{ mol} \times \ln \frac{310 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 23.6 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

[問題 3]

(a)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -125 \text{ kJ mol}^{-1} - 310 \text{ K} \times -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -85.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b)  $\Delta G < 0$  より、自発的变化

$$(c) \Delta S_{total} = -\Delta G/T = 85.9 \text{ kJ mol}^{-1} / 310 \text{ K} = 0.277 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

[問題 4]

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x dy \text{ より}$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_X$$

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z}{\left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z} &= \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y + \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z} \\ &= \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_X} \times \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \\ &= \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \end{aligned}$$

[問題 5]

146 °C の融点では、 $\Delta_{fus}H - T\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}G = 0$ なので、

$$\Delta_{fus}S = \frac{\Delta_{fus}H}{T} = \frac{32 \text{ kJ mol}^{-1}}{(146 + 273) \text{ K}} = 76.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

温度変化による液体状態のエントロピー変化は、

$$\begin{aligned} \Delta S(l) &= C_{p,m}' \ln \frac{(25 + 273) \text{ K}}{(146 + 273) \text{ K}} \\ &= 28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{298 \text{ K}}{419 \text{ K}} \\ &= -9.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

固体状態のエントロピー変化は、

$$\begin{aligned} \Delta S(s) &= 19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{298 \text{ K}}{419 \text{ K}} \\ &= -6.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

25 °C における融解エントロピーは、

$$\begin{aligned} \Delta S(25 \text{ °C}) &= \Delta_{fus}S(146 \text{ °C}) - \Delta S(l) + \Delta S(s) \\ &= 73.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

補足： 化合物の融点が 146 °C なのに、同じ圧力での 25 °C での融解を議論するのは不自然ではないか、との質問があった。至極もつともな質問である。圧力が同じで純物質ならば、融点以下の温度では固体のままである。融点以下では、固体相の

ギブスエネルギーが液体相のギブスエネルギーより低いため、固体相が安定であり液体相への自発的な転移は起きない。つまり、融点以下の温度での液体状態は仮想的な状態といえる。一方、現実には、このような融点以下であっても液体である状態がしばしば観測される。このような状態を過冷却状態という。多くの場合、融点以上の液体状態からそーっと温度を下げていくと、融点以下の温度でも液体である状態を得ることができる。例えば水の場合には  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ぐらいまでは液体の水を作ることが出来る。このような過冷却状態は、そーっと作ったギブスエネルギーの高い熱力学的に不安定な状態であり、衝撃を加えたり固体結晶の核となるような物質を与えると、ギブスエネルギーのより低い固体状態に自発的に転移する。例えば、<http://quadpoint.org/articles/supercooling> にあるムービーが面白い。ペットボトルやコップの水を攪拌すると自発的に凍っていくのが見える。

[問題 6]

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$(a) \Delta G = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293 \text{ K} \times \ln 2 = 1.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(b) \Delta G = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293 \text{ K} \times \ln 0.00027 = -20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[問題 7]

まず、蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H$  を求める。

クラジウス-クラペイロンの式  $\ln \frac{p'}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$  より、

$$\Delta_{\text{vap}}H = R \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)^{-1} \ln \frac{p'}{p}$$

$$= 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \left( \frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{332 \text{ K}} \right)^{-1} \times \ln \frac{50.0 \text{ kPa}}{20.0 \text{ kPa}}$$

$$= 32.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1 atm での沸点

$$T' = \left( \frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p'}{p} \right)^{-1}$$

$$= \left( \frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{32.4 \text{ kJ mol}^{-1}} \ln \frac{1 \text{ atm} \times 101 \text{ kPa atm}^{-1}}{20.0 \text{ kPa}} \right)^{-1}$$

$$= 353 \text{ K} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$$