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 （01/20/2020）

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]

物質量 $n = \dfrac{pV}{RT} = \dfrac{1.00\ \mathrm{atm} \times 15\ \mathrm{L}}{8.21\times10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}} \times 250\ \mathrm{K}} = 0.731\ \mathrm{mol}$

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

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

[問題 2]

水のモル質量 $M = 2\times1.01\ \mathrm{g\ mol^{-1}} + 16.0\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 18.2\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

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

圧力一定なので、$\Delta H = q$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dH}{T} = nC_{p,m}\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = nC_{p,m}\ln\frac{T_f}{T_i}$$

$$= 75.5\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \times 5.55\ \mathrm{mol} \times \ln\frac{310\ \mathrm{K}}{293\ \mathrm{K}} = 23.6\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

[問題 3]

(a)

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

(b) $\Delta G < 0$ より、自発的変化

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

[問題 4]

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

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

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

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

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

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

[問題 5]

(a)
Maxwell の関係式より

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

関係式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$$

より

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

上式に代入すると式 (3) が示される。

また、Maxwell の関係式より

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$= C_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$= C_p dT - TV\alpha dp$$

となり、式 (4) が示される。

(b)

式 (3) と式 (4) より（問題文は (5) と (6) となっているがこれは typo です）、それらを V を止めて T に関して偏微分すると、

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_p - TV\alpha\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

左辺を等しいと置くと

$$C_V = C_p - TV\alpha\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(c)

上問 (a) を参照すると

$$C_V = C_p - TV\alpha\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$= C_p - TV\alpha\frac{\alpha}{\kappa_T}$$

$$= C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

(d)

完全気体のとき $pV = nRT$ より

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{nRT}{p^2 V} = \frac{1}{p}$$

これらを用いると

$$
\begin{aligned}
C_V &= C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \\
&= C_p - \frac{TVp}{T^2} \\
&= C_p - \frac{pV}{T} \\
&= C_p - nR
\end{aligned}
$$