

11M一般化学Ⅱ解答

本試

Date

No.

巻 其ノ巻

(1)(i) Helmholtz の自由エネルギーより

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT \dots ①$$

①に $dU = TdS - PdV$ (準静的過程) ... ①'を代入して

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT \\ = -PdV - SdT \dots ②$$

また

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \dots ③$$

②, ③ の係数比較を行う

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\therefore \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

(Young の定理や Schwarz の定理により)

微分の順序交換可能なので

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T$$

以上より

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (11) \text{ 証明終 } //$$

(ii) ①' の両辺を V で偏微分して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

(1) の結果より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (13) \text{ 証明終 } //$$

壱 其ノ式

(iii) $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
 に (3) の結果を代入して

$$C_p - C_v = \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

よって

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V_0$$

よなるので

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_0 T / \beta \quad (14) \text{ 証明終}$$

12) Gibbs の 自由エネルギー - より

$$G = U - TS + PV$$

よなるので

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \dots (4)$$

準静的過程下で

$$dU = TdS - PdV \dots (5)$$

(5) を (4) に代入すると

$$dG = VdP - SdT$$

さらに等温過程下で $dT = 0$ なので

$$dG = VdP$$

したがって 求める Gibbs の 自由エネルギー - 変化 ΔG は

$$\Delta G = \int_1^{101} VdP = \int_1^{101} \frac{200.6}{13.5} dP$$

$$= \frac{200.6}{13.5} (101 - 1)$$

$$= 1.485 \dots \times 10^3$$

$$\underline{1.49 \times 10^3 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \dots (\text{答})}$$