

12M一般化学II 解答

本試

Date

No.

壺 其ノ壺 類題: テキスト R191, 10M再試壺

(1) Gibbs の自由エネルギーより

$$G = U - TS + PV$$

両辺を微分して

$$dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP \dots \textcircled{1}$$

準静的過程で

$$dU = TdS - PdV \dots \textcircled{2}$$

②を①に代入して

$$\begin{aligned} dG &= (TdS - PdV) - SdT - TdS + PdV + VdP \\ &= VdP - SdT \end{aligned}$$

(証明終) //

(2) (1)より

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Leftrightarrow \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \dots \textcircled{A}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Leftrightarrow \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \dots \textcircled{B}$$

また、(Youngの定理やSchwarzの定理により)

微分の順序交換可能なので

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T \dots \textcircled{C}$$

①, ②を③に代入して

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

壱 其ノ式

(3) (1)より

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad \dots (i)$$

$$\text{また } G = U + P\bar{V} - T\bar{S} = H - T\bar{S}$$

$$\Leftrightarrow H = G + T\bar{S} \text{ より}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T \quad \dots (ii)$$

(2) 及び (i) を (ii) に代入して

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \bar{V} - T\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P \quad (\text{証明終}) //$$

14) idea gas に対して

$$P\bar{V} = nRT \quad \Leftrightarrow \quad \bar{V} = \frac{nRT}{P}$$

すると

$$T\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = T \cdot \frac{nR}{P} = \bar{V}$$

よって (3) の結果より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \bar{V} - \bar{V}$$

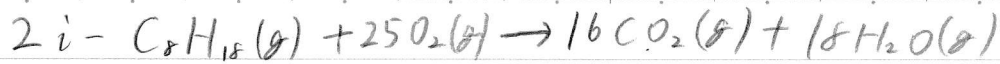
$$= 0$$

(証明終) //

※ 4回目、5回目の授業の内容

Helmholtz の自由エネルギー、Gibbs の自由エネルギーの表現は
最低限 覚えておくこと！ (頻出！)

式 類題: 10M 巻



与えられた数値から

$$\begin{aligned}\Delta_r S &= 8S(CO_2, g) + 9S(H_2O, g) - S(i - C_8H_{18}, g) - \frac{25}{2}S(O_2, g) \\ &= 8 \cdot 213.6 + 9 \cdot 188.7 - 423.6 - 12.5 \cdot 205.0 \\ &= 421 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

(i) 正味仕事 (ΔG)

$$G = H - TS \text{ より}$$

等温過程下で

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= -5100 \times 10^6 - (273 + 25) \cdot 421 \\ &= -5.225458 \times 10^6\end{aligned}$$

$$\underline{-5.225 \times 10^6 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \dots (\text{答})}$$

(ii) 最大仕事 (ΔA)

$$A = G - PV \text{ より}$$

等温定圧過程下で

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta G - P\Delta V \\ &= \Delta G - (\Delta n)RT \\ &= -5.225458 \times 10^6 - (8 + 9 - 1 - 12.5) \cdot 8.314 \cdot (273 + 25) \\ &= -5.234129502 \times 10^6\end{aligned}$$

$$\underline{-5.234 \times 10^6 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \dots (\text{答})}$$

※ 4回目の授業内容そのまゝの出題 (i-オクタン-の燃焼)