

## 第7章 生成自由エネルギー

## § 1. 生成自由エネルギー

[圧力  $P$  での生成自由エネルギー]

$$\Delta G_{f,T}^* = \Delta G_{f,T}^0 + \int_{P^0}^P V dP \quad (P^0 = 1 \text{ atm}) \quad (1)$$

[補足1] 《o》は"純物質"の圧力 1 atm での熱力学量であることを示す (→ エンタルピー参照)。

[問1] (a) 温度一定の条件下でのギブズ自由エネルギーの変化は、

$$dG = V dP \quad (A)$$

となることを示せ。

(b) 上式から、一定温度条件下で圧力  $P^0$  から  $P$  まで変化させたとき、自由エネルギーの変化は、

$$\Delta G = \int_{P^0}^P V dP$$

となることを示せ。

## § 2. 気体の生成自由エネルギー

[理想気体]

$$\Delta G_{f,T}^* = \Delta G_{f,T}^0 + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) \quad (P^0 = 1 \text{ atm}) \quad (2)$$

[問2] 1 mol の理想気体を、一定温度条件下で、圧力  $P^0$  から  $P$  まで変化させたとき、1 mol あたりの自由エネルギーの変化は、

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

となることを示せ。

[問3] 25°C, 100 atm の状態の水素(理想気体)のモル生成自由エネルギー (1 mol あたりの生成自由エネルギー) を求めよ。《11.416 kJ mol<sup>-1</sup>》

[問4] 1000 K, 100 atm の状態の水素(理想気体)のモル生成自由エネルギーを求めよ。

$$c_p / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.36 + 1.70 \times 10^{-3} T$$

ただし、温度  $T$  での標準生成自由エネルギーは、

$$\Delta G_{f,T}^0 = \frac{T}{298.15} \Delta G_{f,298}^0 + \left(1 - \frac{T}{298.15}\right) \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298.15}^T c_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT$$

で表わされる。

$$\langle 23.455 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

[問5] 1000 K, 100 atm の状態でのメタン(理想気体)のモル生成自由エネルギーを求めよ。

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{CH}_4, \text{g}) = -74.848 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{CH}_4, \text{g}) = -50.794 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p (\text{CH}_4, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 20.27 + 52.81 \times 10^{-3} T$$

$$\langle 20.809 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

## [非理想気体]

$$\Delta G_{f,T}^* = \Delta G_{f,T}^0 + RT \ln \left( \frac{f}{f^0} \right) \quad (f^0 = 1 \text{ atm}) \quad (3)$$

$f$  : fugacity

[問6] (a) 温度一定の条件下で、この気体の圧力を微少変化させたときの自由エネルギーの微少変化は、

$$dG = VdP \quad (A)$$

となることを示せ。

(b) ある気体の状態方程式が、

$$PV = RT + BP \quad (B: \text{定数}) \quad (B)$$

で表わされるものとする。式(B)を使って、式(A)を圧力  $P^0 (= 1 \text{ atm})$  から  $P$  まで積分すると、

$$\Delta G = RT \ln \left\{ \frac{P \exp(BP/RT)}{P^0 \exp(BP^0/RT)} \right\} \quad (C)$$

となることを示せ。

(注) 式(C)の指数関数の前の  $P$ 、 $P^0$ の単位は  $P^0$ に合わせて [atm] であり、 $P/P^0$ の演算の結果は、単位のない無次元の値となる。指数関数の中の  $P$ 、 $P^0$ の単位は、 $RT$ で割り算をしているから、 $RT$ の単位に対応するために [Pa] である。

(c) 式(C)と、理想気体の自由エネルギーの変化の式を比較して、この気体のフガシィ  $f$  は

$$f = P \exp\left(\frac{BP}{RT}\right) \quad (D)$$

となることを示せ。

(注) 式(D)の指数関数の前にある  $P$ の単位が [atm] であるなら、フガシィ  $f$ の単位もまた [atm] である。指数関数内の  $P$ 、 $P^0$ の単位は、「 $RT$ 」で割り算されているので [Pa] である。

[問7] 気体の状態が次式で表されるとき、ある温度  $T$ でのフガシィ  $f$ を圧力  $P$ の関数として示せ。ただし、 $T_c$ は臨界温度、 $P_c$ は臨界圧力であり、いずれも物質に固有の定数である。

$$PV = RT \left\{ 1 + \frac{9}{128} \frac{P}{P_c} \frac{T_c}{T} \left[ 1 - 6 \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 \right] \right\}$$

[ヒント: 上式は  $PV = RT + BP$  ( $B$ : 定数) の形である]

$$\ll f = P \exp \left\{ \left[ \frac{9}{128} \frac{P}{P_c} \frac{T_c}{T} \left[ 1 - 6 \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 \right] \right] \right\} \gg$$

[問8] ブタンの臨界定数は、臨界温度  $T_c$ は  $425.16 \text{ K}$ 、臨界圧力  $P_c$ は  $37.47 \text{ atm}$  である。つぎの状態のブタンのフガシィを求めよ。

(a)  $100^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ atm}$

(b)  $150^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ atm}$

(c)  $200^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ atm}$

《 $19.7 \text{ atm}$ ,  $22.8 \text{ atm}$ ,  $24.9 \text{ atm}$ 》

[問9] 塩素 [ $T_c = 417 \text{ K}$ ,  $P_c = 76.1 \text{ atm}$ ] の  $25^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ atm}$  での生成自由エネルギーを求めよ。

《 $8.012 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

## § 3. 液体, 固体の生成自由エネルギー

[体積一定]

$$\Delta G_{f,T}^* = \Delta G_{f,T}^0 + V(P - P^0) \quad (P^0 = 1 \text{ atm}) \quad (4)$$

[問10] 温度一定の条件下で, 圧力  $P^0$  から  $P$  まで変化させたとき, その物質の体積  $V$  が変化しない場合には, 自由エネルギーの変化は,

$$\Delta G = V(P - P^0)$$

となることを示せ。

[問11]  $\text{H}_2\text{O}$  (液体) の  $\Delta G_{f,298}^0$  は  $-237.192 \text{ kJ mol}^{-1}$ , モル体積は  $17.962 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  である。モル体積が圧力によって変わらないとして,  $25^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ atm}$  でのモル生成自由エネルギーを求めよ。

《 $-237.012 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

[問12] トルエン(液体)の  $88^\circ\text{C}$ ,  $0.5 \text{ atm}$  のモル生成自由エネルギーを求めよ。

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{トルエン}, 1) = 12.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{トルエン}, 1) = 114.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p (\text{トルエン}, 1) = 166.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho (\text{トルエン}, 1) = 0.872 \text{ g cm}^{-3}$$

ただし, 原子量は, 水素が  $1.01$ , 炭素が  $12.01$  である。《 $134.695 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

[問13] 白金(原子量:  $195.08$ )の密度は  $21.37 \text{ g cm}^{-3}$  で, 定圧比熱容量は  $0.136 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  である。密度, 熱容量が温度, 圧力によって変わらないとして,  $300^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ atm}$  での白金のモル生成自由エネルギーを求めよ。

《 $-2.550 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

[低圧条件下]

$$\Delta G_{f,T}^* = \Delta G_{f,T}^0 \quad \left( \int_{P^0}^P V dP \cong 0 \right) \quad (5)$$

[問14] 温度一定の条件下で, 圧力の変化が非常に小さい場合には, 圧力が変化したときの自由エネルギー変化は,

$$\Delta G = \int_{P^0}^P V dP$$

$$\cong 0$$

と, ほぼ"零"になることを示せ。

[問15] 斜方硫黄(S(s))および液体の硫黄(S(l))の  $113^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ atm}$  でのモル生成自由エネルギーを求めよ。

$$c_p (\text{S}, \text{s}) = 21.87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{S}, 1) = 1.06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{S}, 1) = 0.33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p (\text{S}, 1) = 31.52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

《斜方硫黄:  $-0.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 液体の硫黄:  $-0.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

