

V I 熱力学関係式

【マックスウェルの式】

[内部エネルギー，エンタルピー，自由エネルギー]

$$\underline{dU = TdS - PdV} \quad (6.1)$$

$$\underline{dH = TdS + VdP} \quad (6.2)$$

$$\underline{dA = -SdT - PdV} \quad (6.3)$$

$$\underline{dG = -SdT + VdP} \quad (6.4)$$

[マックスウェル (Maxwell) の式]

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V} \quad (6.5)$$

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} \quad (6.6)$$

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (6.7)$$

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (6.8)$$

[問6.1] n mol の理想気体の状態方程式は， $PV = nRT$ である。この時

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

であることを示せ。

[ヒント：関係式 $dU = TdS - PdV$ を利用する。]

[問6.2] n mol の非理想気体の状態方程式が，van der Waals の式

$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - bn) = nRT \quad (a, b: \text{定数})$$

によって表されるとき， $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を求めよ。 $\ll \frac{a n^2}{V^2} \gg$

【ギブズーヘルムホルツの式】

[ギブズーヘルムホルツの式]

$$\underline{\left[\frac{\partial (\Delta A/T)}{\partial (1/T)}\right]_V = \Delta U} \quad (6.9)$$

$$\underline{\left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial (1/T)}\right]_P = \Delta H} \quad (6.10)$$

[問6・3] 20 °C での水のモル蒸発自由エネルギー ΔG_{vap} は 9.185 kJ mol⁻¹ であり、30 °C でのそれは 7.996 kJ mol⁻¹ である。この温度範囲での水のモル蒸発エンタルピー ΔH_{vap} を求めよ。《44.041 kJ mol⁻¹》

【クラペイロンの式】

[クラペイロン (Clapeyron) の式]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (6 \cdot 11)$$

[問6・4] 南極大陸の氷床の地下 3,700 m に湖が発見された。この湖の大きさは岩手県の面積に匹敵するといわれている。さて、この湖の湖面の温度を求めよ。

ただし、0 °C, 1 atm で水のモル融解熱は 6.009 kJ mol⁻¹ であり、氷のモル体積は 19.654 cm³ mol⁻¹, 水は 18.017 cm³ mol⁻¹ である。《-2.45 °C》

[クラペイロン-クラウジウス (Clausius) の式]

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (6 \cdot 12)$$

[問6・5] 100 °C, 1 atm で、水のモル蒸発熱は 40.656 kJ mol⁻¹, その温度での水のモル体積は 18.797 cm³ mol⁻¹, 水蒸気のモル体積は 30.157 dm³ mol⁻¹ である。圧力が 3 atm での水の沸点を求めよ。(参考: 実測値は 134.0 °C である)

(a) 100 °C での物性値を用いて、クラペイロンの式を使って

(b) クラペイロン-クラウジウスの式を使って

《160.5 °C, 134.1 °C》

[問6・6] 高温の溶岩でできていた原始地球が約300 °C まで冷えてきたとき、大気中に含まれていた水分が雨となって地上に降り注いだという。大気の成分は大部分が水蒸気であるとして、このときの地上の圧力を求めよ。《96.8 atm》

[問6・7] 蒸気圧が次式によってあらわされることを示せ。

$$\log P = - \frac{L}{2.303 RT} + B$$

(log: 常用対数, P: 蒸気圧, L: 蒸発熱, B: 定数)

[問6・8] 蒸気圧を次式であらわす。

$$\log P = A - B / (C + t) \quad (P/\text{mmHg}, t/^{\circ}\text{C})$$

式中の A, B, C の値は、n-ヘキサンについては、以下の値を持つ。

$$A = 6.87776, B = 1171.530, C = 224.366$$

(a) 25 °C での蒸発熱を求めよ。

(b) n-ヘキサンの沸点温度 (P=760 mmHg) でのこの化合物の蒸発熱を求めよ。