

V I I I 生成自由エネルギー

【圧力 P での生成自由エネルギー】

$$\Delta G_{f, T}^* = \Delta G_{f, T}^{\circ} + \int_{P^{\circ}}^P V dP \quad (P^{\circ} = 1 \text{ atm}) \quad (8 \cdot 1)$$

[注1] 《 \circ 》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)。
 《 $*$ 》は純物質の圧力 P での量を示す。

【気体の生成自由エネルギー】

[理想気体]

$$\Delta G_{f, T}^* = \Delta G_{f, T}^{\circ} + RT \ln (P/P^{\circ}) \quad (P^{\circ} = 1 \text{ atm}) \quad (8 \cdot 2)$$

[問8・1] 1000 K, 100 atm の状態の水素 (理想気体とする) の生成自由エネルギーを求めよ。

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

《23.455 kJ mol⁻¹》

[問8・2] 1000 K, 100 atm の状態でのメタン (理想気体とする) の生成自由エネルギーを求めよ。

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

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

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

《20.809 kJ mol⁻¹》

[非理想気体]

$$\Delta G_{f, T}^* = \Delta G_{f, T}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{f}{f^{\circ}} \right) \quad (f^{\circ} = 1 \text{ atm}) \quad (8 \cdot 3)$$

f : fugacity

[問8・3] 気体の状態が次式で表されるとき, ある温度 T でのフガシテイ 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]

$$\langle P \exp \left\{ \left[\frac{9}{128} \frac{P}{P_c} \frac{T_c}{T} \left[1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right] \right] / RT \right\} \rangle$$

[問 8・4] 塩素 [$T_c = 417 \text{ K}$, $P_c = 76.1 \text{ atm}$] の $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 atm での生成自由エネルギーを求めよ。 《 $9.697 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

【液体, 固体の生成自由エネルギー】

[体積一定]

$$\underline{\underline{\Delta G_{f,T}^*}} = \underline{\underline{\Delta G_{f,T}^0}} + V(P - P^0) \quad (P^0 = 1 \text{ atm}) \quad (8.4)$$

[低圧下]

$$\underline{\underline{\Delta G_{f,T}^*}} = \underline{\underline{\Delta G_{f,T}^0}} \quad \left(\int_{P^0}^P V dP \cong 0 \right) \quad (8.5)$$

[問 8・5] $\text{H}_2\text{O}(l)$ 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, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 atm での生成自由エネルギーを求めよ。 《 $-237.012 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

[問 8・6] トルエン(l) の $88 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 atm での生成自由エネルギーを求めよ。

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

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

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

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

$$(\text{原子量 水素: } 1.01 \quad \text{炭素: } 12.01) \quad \langle\langle 134.695 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle\rangle$$

[問 8・7] 白金 (原子量 195.08) の密度は 21.37 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, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 atm での白金の生成自由エネルギーを求めよ。

$$\langle\langle -2.550 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle\rangle$$

[問 8・8] 斜方硫黄(s) および液体の硫黄(l) の $113 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 atm での生成自由エネルギーを求めよ。

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

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

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

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

$$\langle\langle -0.260 \text{ kJ mol}^{-1}, -0.260 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle\rangle$$