

## 演習 5

1.  $p$ - $T$  平面の相図を水および二酸化炭素について描け。略図でよいが、各相と相境界の名称、三重点、臨界点を示すこと。

水：三重点  $0.01^\circ\text{C}$ ,  $0.006\text{ bar}$ ; 臨界点  $374^\circ\text{C}$ ,  $220\text{ bar}$

二酸化炭素：三重点  $-57^\circ\text{C}$ ,  $5\text{ bar}$ ; 臨界点  $31^\circ\text{C}$ ,  $74\text{ bar}$

See the textbook.

2. 1 成分系に対する Gibbs-Duhem の式から、 $(\partial\mu/\partial T)_p$  と  $(\partial\mu/\partial p)_T$  を与える式を導いた上で、
- (a) 1 気圧の水の化学ポテンシャルを温度の関数としてグラフにせよ。傾きがわかる略図でよい。温度範囲は  $253\text{ K}$  から  $393\text{ K}$  とする。

(b)  $268\text{ K}$  の水の化学ポテンシャルを圧力の関数としてグラフにせよ。傾きがわかる略図でよい。圧力範囲は  $0\text{ atm}$  から  $1000\text{ atm}$  とする。

$$(\partial\mu/\partial T)_p = -S/n = -\bar{S}. \quad (\partial\mu/\partial p)_T = -V/n = \bar{V}.$$

3. 相平衡状態にある 2 相を  $\alpha, \beta$  する。クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^\alpha - \bar{S}^\beta}{\bar{V}^\alpha - \bar{V}^\beta} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$$

を導き、どのような意義のある式なのかを説明せよ。また、一方の相が気相であり、気体は理想気体とみなせる条件のとき、この式から、クラウジウス-クラペイロンの式を導け。

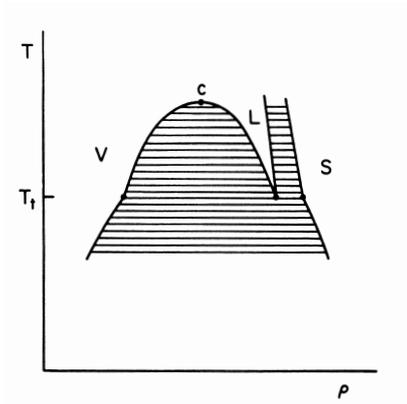
$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{RT^2}$$

The derivation of the Clapeyron equation is omitted. The Clapeyron equation relates the slope  $dp/dT$  of a phase boundary in the  $p, T$  plane to the ratio of the molar entropy difference to the molar volume difference.

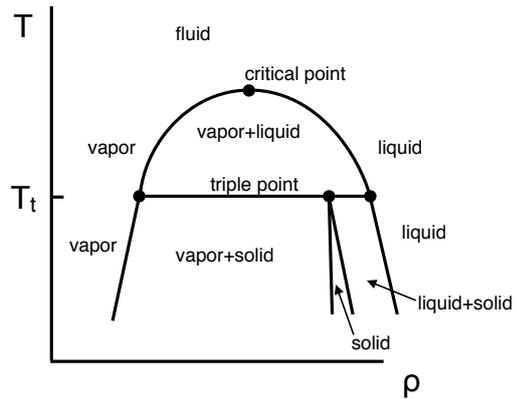
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{TV_g} (\because \Delta\bar{V} \simeq \bar{V}_g) = \frac{\Delta\bar{H}}{T(RT/p)}$$

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{RT^2}$$

4.  $T$ - $\rho$  平面に水と二酸化炭素の相図の概略図を記せ.



CO<sub>2</sub>



H<sub>2</sub>O

5. 可能な限り実験値を利用し、以下のグラフを作成せよ。(参考：化学便覧 WolframAlpha.com webbook.nist.gov/chemistry/fluid/ など)

(a) 1 気圧の水の  $H$ ,  $S$ ,  $\rho$  を温度の関数として与えるグラフ. 温度範囲は 253 K から 393 K とする.

(b) 268 K の水の  $H$ ,  $S$ ,  $\rho$  の圧力の関数として与えるグラフ. 圧力範囲は 0 atm から 1000 atm とする.