

物理化学演習：化学熱力学

Shota Inoue

2023年11月16日

目次

1 実在気体	3
2 熱力学第一法則・熱力学第二法則	3
2.1 (1)	3
2.2 (2)	4
3 エネルギー等分配則	5
3.1 (1)	5
3.2 (2)	5
4 エネルギー等分配則と第一法則 (1)	6
5 エネルギー等分配則と第一法則 (2)	6
6 Hess の法則 (1)	7
7 Hess の法則 (2)	7
8 断熱不可逆過程	8
9 断熱可逆過程と Poisson の状態方程式	9
10 等温過程と断熱過程	9
10.1 (1)	9
10.2 (2)	10
11 熱力学第二法則	10
12 混合熱力学量	11
13 Gibbs エネルギーの圧力依存性 (1)	12
14 Gibbs エネルギーの圧力依存性 (2)	12
15 化学平衡	12

15.1 (a)	12
15.2 (b)	13
16 圧平衡定数とその温度依存性	13
16.1 (1)	13
16.2 (2)	14
17 Clapeyron の式	14
18 理想溶液と Raoult の法則	15
19 凝固点降下	15
20 浸透圧と凝固点降下	16

1 実在気体

解答

$$p = 22.4 \text{ bar}, \quad \text{引力的相互作用が優勢} \quad (1.1)$$

van der Waals の状態方程式

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.2)$$

圧縮因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.3)$$

$$p = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{(1.00 \times 10^{-3} - 42.8 \times 10^{-6}) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{366 \times 10^{-3}}{(1.00 \times 10^{-3})^2} \quad (1.4)$$

$$\simeq 2.24 \times 10^6 \text{ Pa} = 22.4 \text{ bar}.$$

このとき、圧縮因子 $Z = pV_m/RT$ は

$$Z \simeq 0.898 < 1 \quad (1.5)$$

よって引力的相互作用が優勢である。

2 熱力学第一法則・熱力学第二法則

2.1 (1)

解答

$$\Delta U = 0 \quad (2.1)$$

$$w = -227 \text{ J} \quad (2.2)$$

$$q = 227 \text{ J} \quad (2.3)$$

$$\Delta S = 0.760 \text{ J K}^{-1} \quad (2.4)$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = -0.760 \text{ J K}^{-1} \quad (2.5)$$

等温可逆膨張の仕事は、

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (2.6)$$

よって、

$$w = -0.5 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{15.0}{12.5} \text{ J} \simeq -227 \text{ J}. \quad (2.7)$$

等温条件では $dT = 0$ ，すなわち

$$\Delta U = q + w = 0 \quad (2.8)$$

であるから,

$$q = 227 \text{ J.} \quad (2.9)$$

さらに, 等温膨張のエントロピーは,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.10)$$

であるので,

$$\Delta S = 0.5 \times 8.314 \times \ln \frac{15.0}{12.5} \text{ J K}^{-1} \simeq 0.760 \text{ J K}^{-1}. \quad (2.11)$$

さらに, 外界のエントロピー変化を ΔS_{sur} とすると, 可逆過程においては

$$\Delta S_{\text{sur}} = -\Delta S \quad (2.12)$$

とできるので,

$$\Delta S_{\text{sur}} = -0.760 \text{ J K}^{-1}. \quad (2.13)$$

2.2 (2)

解答

$$\Delta U = 0 \quad (2.14)$$

$$w = -125 \text{ J} \quad (2.15)$$

$$q = 125 \text{ J} \quad (2.16)$$

$$\Delta S = 0.760 \text{ J K}^{-1} \quad (2.17)$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = -0.417 \text{ J K}^{-1} \quad (2.18)$$

$p_{\text{ex}} = 5.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ で一定の時, 仕事は

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad (2.19)$$

であるので,

$$w = -5.00 \times 10^4 \times (15.0 - 12.5) \times 10^{-3} \text{ J} \simeq -125 \text{ J.} \quad (2.20)$$

等温条件であれば, $\Delta U = 0$ すなわち $q = -w$. よって,

$$q = 125 \text{ J.} \quad (2.21)$$

エントロピーは状態関数であるので, その変分は等温であれば可逆である必要はなく,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.22)$$

より,

$$\Delta S = 0.5 \times 8.314 \times \ln \frac{15.0}{12.5} \text{ J K}^{-1} \simeq 0.760 \text{ J K}^{-1}. \quad (2.23)$$

外界のエントロピー変化は,

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{-q}{T} = -0.417 \text{ J K}^{-1}. \quad (2.24)$$

3 エネルギー等分配則

3.1 (1)

解答

$$\Delta U = 500 \text{ J} \quad (3.1)$$

$$T_2 = 312 \text{ K} \quad (3.2)$$

定積可逆温度変化では $dV = 0$ であるので $w = 0$, すなわち

$$\Delta U = q. \quad (3.3)$$

よって,

$$\Delta U = 500 \text{ J}. \quad (3.4)$$

さらに,

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad (3.5)$$

かつエネルギー等分配測より直線分子の $C_V = (5/2)nR$. よって,

$$T_2 = \frac{\Delta U}{C_V} + T_1 = \frac{500}{(5/2) \times 2.00 \times 8.314} \text{ K} + 300 \text{ K} \simeq 312 \text{ K}. \quad (3.6)$$

3.2 (2)

解答

$$\Delta H = 500 \text{ J} \quad (3.7)$$

$$\Delta U = 374 \text{ J} \quad (3.8)$$

$$T_2 = 309 \text{ K} \quad (3.9)$$

定圧可逆温度変化では,

$$\Delta H = q. \quad (3.10)$$

よって,

$$\Delta H = 500 \text{ J}. \quad (3.11)$$

さらに,

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (3.12)$$

かつエネルギー等分配測および Mayer の式より直線分子の $C_p = (5/2)nR + nR = (7/2)nR$. よって,

$$T_2 = \frac{\Delta H}{C_p} + T_1 = \frac{500}{(7/2) \times 2.00 \times 8.314} \text{ K} + 300 \text{ K} \simeq 309 \text{ K}. \quad (3.13)$$

また,

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad (3.14)$$

より

$$\Delta U = (5/2) \times 2.00 \times 8.314 \times 9 \text{ J} = 374 \text{ J}. \quad (3.15)$$

4 エネルギー等分配則と第一法則 (1)

—— 解答 ——

$$T_f = 315 \text{ K} \quad (4.1)$$

$$\Delta H = 1.00 \text{ kJ} \quad (4.2)$$

$$\Delta U = 748 \text{ J} \quad (4.3)$$

$$w = -252 \text{ J} \quad (4.4)$$

定圧条件では,

$$\Delta H = C_p \Delta T = q \quad (4.5)$$

である。また、非直線分子では $C_V = 3nR$ より、 $C_p = C_V + nR = 4nR$ であるので、

$$\Delta H = 1.00 \text{ kJ} \quad (4.6)$$

$$T_f = \frac{\Delta H}{C_p} + T_i \simeq 315 \text{ K}. \quad (4.7)$$

内部エネルギー変化については、

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad (4.8)$$

であるので、

$$\Delta U = 3 \times 2.0 \times 8.314 \times 15 \text{ J} = 748 \text{ J}. \quad (4.9)$$

また、熱力学第一法則から、

$$w = \Delta U - q = -252 \text{ J}. \quad (4.10)$$

5 エネルギー等分配則と第一法則 (2)

—— 解答 ——

$$w = -50 \text{ J} \quad (5.1)$$

$$q = 0 \quad (5.2)$$

$$\Delta U = -50 \text{ J} \quad (5.3)$$

$$\Delta H = -67 \text{ J} \quad (5.4)$$

$$\Delta T = -1.0 \text{ K} \quad (5.5)$$

一定の外圧に逆らう膨張の仕事は、

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad (5.6)$$

である。ピストンの断面積を S 、変位を Δx とすると $\Delta V = S \Delta x$ であるので、

$$w = -1.0 \times 10^5 \times 20 \times 25 \times 10^{-6} \text{ J} \simeq -50 \text{ J.} \quad (5.7)$$

また、断熱膨張では $q = 0$ 。さらに熱力学第一法則を考えると、

$$\Delta U = w + q = w \quad (5.8)$$

である。よって、

$$\Delta U = -50 \text{ J.} \quad (5.9)$$

非直線分子の $C_V = 3nR$, $C_p = 4nR$ より、

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{C_V} = \frac{-50}{3 \times 2.0 \times 8.314} = -1.0 \text{ K.} \quad (5.10)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \simeq -67 \text{ J.} \quad (5.11)$$

6 Hess の法則 (1)

解答

$$\Delta_r H^\circ = -114.40 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6.1)$$

Hess の法則が成り立つから、(2) - 2 × (1) を計算すればよい。

$$\Delta_r H^\circ = -483.64 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times (-184.62) \text{ kJ mol}^{-1} = -114.40 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (6.2)$$

7 Hess の法則 (2)

解答

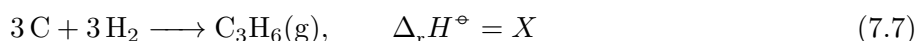
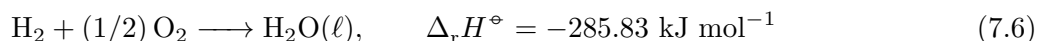
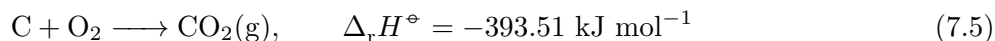
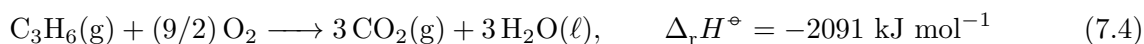
$$\Delta_{\text{生成}} H^\circ = 52.98 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7.1)$$

$$\Delta_{\text{異性化}} H^\circ = -32.56 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7.2)$$

反応エンタルピーの定義

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{P}} \nu_{\text{P}} \Delta H(\text{P}) - \sum_{\text{R}} \nu_{\text{R}} \Delta H(\text{R}) \quad (7.3)$$

注目する物質の量論係数を 1 とした反応式を作り、Hess の法則が成り立つことを利用して計算する。



よって,

$$X = -(-2091 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \times (-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \times (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) = 52.98 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7.8)$$

異性化エンタルピーは, 反応エンタルピーの定義から

$$20.42 \text{ kJ mol}^{-1} - 52.98 \text{ kJ mol}^{-1} = -32.56 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (7.9)$$

8 断熱不可逆過程

解答

$$V_f = 1.10 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \quad (8.1)$$

$$p_f = 4.23 \text{ bar} \quad (8.2)$$

$$\Delta S = 9.20 \text{ J K}^{-1} \quad (8.3)$$

断熱過程であるから $\Delta U = w$, 単原子理想気体では $C_V = (3/2)nR$ より,

$$w = \Delta U = C_V \Delta T = (3/2) \times 2.0 \times 8.314 \times (280 - 300) \text{ J} = -499 \text{ J}. \quad (8.4)$$

ここで, 一定外圧に逆らう膨張の仕事から,

$$\Delta V = -\frac{w}{p_{\text{ex}}} = \frac{499}{1.0 \times 10^5} \text{ m}^3 = 4.99 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (8.5)$$

ここで仕事 w の符号を正とした. よって, 最終体積 V_f は,

$$V_f = V_i + \Delta V = 1.10 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \quad (8.6)$$

となる. したがって, 理想気体の状態方程式から,

$$p_f = \frac{nRT_f}{V_f} = \frac{2.0 \times 8.314 \times 280}{1.10 \times 10^{-2}} \text{ Pa} \simeq 4.23 \text{ bar}. \quad (8.7)$$

エントロピーは状態関数であるので, その変分は経路に依存しないことを利用すると, この過程は次のように分解できる:

$$(V_i, T_i) \rightarrow (V_f, T_i) \rightarrow (V_f, T_f) \quad (8.8)$$

エントロピーの加成性から, 求めるエントロピー変化 ΔS は等温変化と定積可逆温度変化の和で書ける:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + C_V \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (8.9)$$

よって,

$$\Delta S = 9.20 \text{ J K}^{-1}. \quad (8.10)$$

9 断熱可逆過程と Poisson の状態方程式

解答

$$T_f = 188 \text{ K} \quad (9.1)$$

$$p_f = 2.61 \text{ bar} \quad (9.2)$$

$$\Delta S = 0 \quad (9.3)$$

Poisson の状態方程式

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad (9.4)$$

単原子理想気体では $C_V = (3/2)nR$, $C_p = (5/2)nR$ であるので, 比熱比 $\gamma = 5/3$. 断熱可逆過程であるので, Poisson の状態方程式から,

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \quad (9.5)$$

であるが, $V_f = 2V_i$ という関係から,

$$p_f = \frac{p_i}{2^\gamma} = \frac{nRT_i}{2^\gamma V_i} \simeq 2.61 \text{ bar}. \quad (9.6)$$

$$T_f = \frac{p_f V_f}{nR} = 188 \text{ K}. \quad (9.7)$$

エントロピーの熱力学的定義より, 可逆過程での熱を q_{rev} とすると,

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (9.8)$$

ただし断熱可逆過程であるから $q_{\text{rev}} = 0$. よって,

$$\Delta S = 0. \quad (9.9)$$

10 等温過程と断熱過程

10.1 (1)

解答

$$w = 5.19 \text{ kJ} \quad (10.1)$$

$$q = -5.19 \text{ kJ} \quad (10.2)$$

$$\Delta U = 0 \quad (10.3)$$

$$\Delta H = 0 \quad (10.4)$$

$$\Delta S = -17.3 \text{ J K}^{-1}. \quad (10.5)$$

等温過程であるので $\Delta U = \Delta H = 0$, $q = -w$. 等温可逆膨張の仕事は,

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (10.6)$$

であり、 $V_f = (1/2)V_i$ という関係から、

$$w = 5.19 \text{ kJ} \quad (10.7)$$

$$q = -5.19 \text{ kJ}. \quad (10.8)$$

等温過程のエントロピー変化は、

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = -\frac{w}{T} \quad (10.9)$$

より、

$$\Delta S = -17.3 \text{ J K}^{-1}. \quad (10.10)$$

10.2 (2)

解答

$$w = 6.24 \text{ kJ} \quad (10.11)$$

$$q = 0 \quad (10.12)$$

$$\Delta U = 6.24 \text{ kJ} \quad (10.13)$$

$$\Delta H = 8.73 \text{ kJ} \quad (10.14)$$

$$\Delta S = 0 \quad (10.15)$$

断熱過程であるので $q = 0$, $\Delta U = w$. 二原子分子 (直線分子) の $C_V = (5/2)nR$, $C_p = (7/2)nR$ より、

$$\Delta U = w = C_V \Delta T = 6.24 \text{ kJ} \quad (10.16)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = 8.73 \text{ kJ}. \quad (10.17)$$

また、断熱過程であれば $\Delta S_{\text{sur}} = 0$, 可逆過程であれば $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = 0$ より、

$$\Delta S = 0. \quad (10.18)$$

11 熱力学第二法則

解答

$$\Delta H = 0 \quad (11.1)$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = 93.3 \text{ J K}^{-1} \quad (11.2)$$

銅塊の質量を m とすると、熱容量 C と比熱 c の関係は $C = mc$. 2つの銅塊 A,B を接触させてできる AB が十分長い時間で熱平衡 (温度 T_f) に至るとすると、A が失った熱量と B が受け取った熱量が等しいことから

$$-C(T_f - 100 \text{ }^\circ\text{C}) = C(T_f - 0 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (11.3)$$

より,

$$T_f = 50 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (11.4)$$

このとき, 系全体でのエンタルピー変化 ΔH は

$$\Delta H = C(50 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C}) + C(50 \text{ }^\circ\text{C} - 0 \text{ }^\circ\text{C}) = 0 \quad (11.5)$$

かつ, 全エントロピー変化 ΔS_{tot} は

$$\Delta S_{\text{tot}} = C \ln \frac{323.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} + C \ln \frac{323.15 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} = 93.3 \text{ J K}^{-1}. \quad (11.6)$$

12 混合熱力学量

解答

$$\Delta_{\text{mix}}G = -6.54 \text{ kJ} \quad (12.1)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = 18.7 \text{ J K}^{-1} \quad (12.2)$$

混合 Gibbs エネルギー

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT \sum_J x_J \ln x_J \quad (12.3)$$

混合エントロピー

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR \sum_J x_J \ln x_J \quad (12.4)$$

H_2, N_2 混合気体におけるそれぞれのモル分率を $x_{\text{H}_2}, x_{\text{N}_2}$ とすると,

$$x_{\text{H}_2} = \frac{3.0}{3.0 + 1.0} = \frac{3}{4} \quad (12.5)$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1.0}{3.0 + 1.0} = \frac{1}{4} \quad (12.6)$$

また, 混合気体の全物質量 $n = 4.0 \text{ mol}$. よって,

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_{\text{H}_2} \ln x_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2}) = -6.54 \text{ kJ} \quad (12.7)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{T} = 18.7 \text{ J K}^{-1}. \quad (12.8)$$

13 Gibbs エネルギーの圧力依存性 (1)

解答

$$\Delta G_m = 10.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (13.1)$$

Gibbs エネルギーの圧力依存性：固体

$$\Delta G = nV\Delta p \quad (13.2)$$

ベンゼンは指定の圧力範囲で固体であると考えると、

$$\Delta G_m = V_m\Delta p \simeq 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (13.3)$$

14 Gibbs エネルギーの圧力依存性 (2)

解答

$$\Delta G_m = 11.4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (14.1)$$

Gibbs エネルギーの圧力依存性：気体

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (14.2)$$

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{p_f}{p_i} \simeq 11.4 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (14.3)$$

15 化学平衡

15.1 (a)

解答

$$\Delta_r G = 7.43 \text{ kJ}, \quad \text{逆反応が進行する} \quad (15.1)$$

反応 Gibbs エネルギー

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (15.2)$$

初期状態での A, B の物質量を n_A, n_B とし、初期状態での反応商を Q とすると、

$$Q = \frac{n_B}{n_A} = 2.0 \quad (15.3)$$

より、

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = 7.43 \text{ kJ}. \quad (15.4)$$

$\Delta_r G > 0$ より逆反応 $B \rightarrow A$ が進行する。

15.2 (b)

解答

$$n_{A,\text{eq}} = 0.408 \text{ mol} \quad (15.5)$$

$$n_{B,\text{eq}} = 0.042 \text{ mol} \quad (15.6)$$

標準反応 Gibbs エネルギーと平衡定数の関係

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (15.7)$$

平衡時の A,B の物質量を $n_{A,\text{eq}}, n_{B,\text{eq}}$ とする。300 K での平衡定数 K は,

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \frac{n_{B,\text{eq}}}{n_{A,\text{eq}}} = 0.102 \quad (15.8)$$

より, $n_{B,\text{eq}} = 0.102n_{A,\text{eq}}$. 一方, 系の全物質量 $n = n_A + n_B = n_{A,\text{eq}} + n_{B,\text{eq}} = 0.45 \text{ mol}$ であるから,

$$n_{A,\text{eq}} + 0.102n_{A,\text{eq}} = 0.45 \text{ mol} \iff n_{A,\text{eq}} = 0.408 \text{ mol} \quad (15.9)$$

$$n_{B,\text{eq}} = n - n_{A,\text{eq}} = 0.042 \text{ mol}. \quad (15.10)$$

16 圧平衡定数とその温度依存性

16.1 (1)

解答

$$K_{1600} = 0.1411 \quad (16.1)$$

$$\Delta_r G^\circ(1600 \text{ K}) = 26 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (16.2)$$

Br_2 の解離度を α とし, 初期状態での Br_2 の存在量を n_0 , 全圧を p とすると,

	Br_2	Br
初期状態	n_0	0
平衡時	$n_0 - n_0\alpha = n_0(1 - \alpha)$	$2n_0\alpha$
モル分率 x_i	$\frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$
分圧 p_i	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}p$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}p$

よって, 平衡定数は

$$K_{1600} = \frac{(p_{\text{Br}}/p^\ominus)^2}{p_{\text{Br}_2}/p^\ominus} = \frac{\left(\frac{2\alpha p}{1 + \alpha p^\ominus}\right)^2}{\frac{1 - \alpha p}{1 + \alpha p^\ominus}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 0.1411 \quad (\because p = p^\ominus) \quad (16.3)$$

かつ、標準反応 Gibbs エネルギーは

$$\Delta_r G^\ominus(1600 \text{ K}) = -RT \ln K_{1600} = 26 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (16.4)$$

16.2 (2)

解答

$$K_{1000} = 9.03 \times 10^{-4} \quad (16.5)$$

$$\Delta_r G^\ominus(1000 \text{ K}) = 58.3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (16.6)$$

van't Hoff の式 (積分形)

$$\ln \frac{K_f}{K_i} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (16.7)$$

$$K_{1000} = K_{1600} \exp \left[-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{1000 \text{ K}} - \frac{1}{1600 \text{ K}} \right) \right] \quad (16.8)$$

より,

$$K_{1000} = 9.03 \times 10^{-4} \quad (16.9)$$

したがって,

$$\Delta_r G^\ominus(1000 \text{ K}) = -RT \ln K_{1000} = 58.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (16.10)$$

17 Clapeyron の式

解答

$$T = 282 \text{ K} \quad (17.1)$$

Clapeyron の式：固-液境界

$$p \simeq p^* + \frac{(T - T^*)\Delta_{\text{fus}}H}{T^*\Delta_{\text{fus}}V} \quad (17.2)$$

Claudius-Clapeyron の式：液-気境界

$$p \simeq p^* \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (17.3)$$

固体から液体への相転移にともなう Clapeyron の式を用いる。まず,

$$\Delta_{\text{fus}}V = V_{\text{m}}(\ell) - V_{\text{m}}(\text{s}) = M \left(\frac{1}{\rho(\ell)} - \frac{1}{\rho(\text{s})} \right) = 1.195 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1} \quad (17.4)$$

である。ここで $\rho(i)$ は状態 i での密度、 M はベンゼンのモル質量 (78 g mol^{-1}) である。よって、 $T^* = 278.65 \text{ K}$ 、 $\Delta_{\text{fus}}H = 10.59 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $p = 1000 \text{ bar}$ 、大気圧を $p^* = 1 \text{ bar}$ とすると、

$$T = \frac{(p - p^*)T^* \Delta_{\text{fus}}V}{\Delta_{\text{fus}}H} + T^* \simeq 282 \text{ K}. \quad (17.5)$$

18 理想溶液と Raoult の法則

解答

$$p_{\text{T}}^* = 3.80 \text{ kPa} \quad (18.1)$$

Raoult の法則

$$p_{\text{A}} = x_{\text{A}} p_{\text{A}}^* \quad (18.2)$$

気相におけるベンゼンのモル分率 $y_{\text{B}} = 0.885$ より、Dalton の法則から

$$p_{\text{B}} = y_{\text{B}} p = 8.85 \text{ kPa} \quad (18.3)$$

ゆえに、Raoult の法則より、

$$x_{\text{B}} = \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{B}}^*} = 0.697 \quad (18.4)$$

であるから、液相におけるトルエンのモル分率 $x_{\text{T}} = 1 - x_{\text{B}} = 0.303$ である。ところで、気相におけるトルエンのモル分率 $y_{\text{T}} = 1 - y_{\text{B}} = 0.115$ より、その分圧は

$$p_{\text{T}} = y_{\text{T}} p = 1.15 \text{ kPa} \quad (18.5)$$

である。よって、再び Raoult の法則から、

$$p_{\text{T}}^* = \frac{p_{\text{T}}}{x_{\text{T}}} = 3.80 \text{ kPa} \quad (18.6)$$

となる。

19 凝固点降下

解答

$$M = 179 \text{ g mol}^{-1} \quad (19.1)$$

凝固点降下

$$\Delta T = K_{\text{f}} b \quad (19.2)$$

沸点上昇

$$\Delta T = K_b b \quad (19.3)$$

溶液の質量モル濃度は,

$$b = \frac{\Delta T}{K_f} = 0.112 \text{ mol kg}^{-1} \quad (19.4)$$

一方, 溶質の物質量を n とすると, 質量モル濃度の定義より

$$\frac{n}{250 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.112 \text{ mol kg}^{-1} \quad (19.5)$$

であるので $n = 0.028 \text{ mol}$, この化合物の質量 $m = 5.00 \text{ g}$ であるので, モル質量 M は

$$M = \frac{m}{n} = \frac{5.00 \text{ g}}{0.028 \text{ mol}} \simeq 179 \text{ g mol}^{-1}. \quad (19.6)$$

20 浸透圧と凝固点降下

——— 解答 ———

$$T_f = -0.0895 \text{ }^\circ\text{C} \quad (20.1)$$

van't Hoff の浸透圧の法則

$$\Pi = \frac{n}{V} RT \quad (20.2)$$

水溶液の濃度を c とすると, 気体定数 $R = 8314 \text{ Pa dm}^3\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を用いて

$$c = \frac{\Pi}{RT} = 0.0481 \text{ mol dm}^{-3} \quad (20.3)$$

ところで, 水の密度 $\rho = 1 \text{ kg dm}^{-3}$ であるから,

$$b \simeq 0.0481 \text{ mol kg}^{-1} \quad (20.4)$$

より,

$$\Delta T = K_f b = 0.0895 \text{ K} \quad (20.5)$$

よって, 水溶液の凝固点 T_f は

$$T_f = -0.0895 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (20.6)$$