

7章 問題解答

予習

1.

第一法則と第二法則から

$$dU = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}} = TdS - pdV \quad (1)$$

ギブズエネルギーの定義から

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (2)$$

式(2)を微分すると,

$$dG = dU - SdT - TdS + Vdp + pdV \quad (3)$$

式(3)に式(1)を代入すると

$$\begin{aligned} dG &= TdS - pdV - SdT - TdS + Vdp + pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

2.

$dG = Vdp - SdT$ から等温のとき,

$$dG = Vdp$$

理想気体なので $V = nRT/p$

$$dG = \frac{nRT}{p} dp$$

積分すると,

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times \ln \frac{0.250 \text{ MPa}}{0.100 \text{ MPa}} = 2.08 \times 10^3 \text{ J} = 2.08 \text{ kJ} \quad [\text{答}]$$

3.

HNO_3 の分子量は $1.008 + 14.01 + 16.00 \times 3 = 63.018$

溶液が 100 g あるとすると

溶質の質量は $100 \text{ g} \times 39.8/100 = 39.8 \text{ g}$

溶媒の質量は $100 \text{ g} - 39.8 \text{ g} = 60.2 \text{ g}$

溶液の体積は $100 \text{ g}/1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 80.0 \text{ cm}^3 = 80.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$

溶質の物質量は $39.8 \text{ g}/63.018 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.632 \text{ mol}$

体積モル濃度は $0.632 \text{ mol}/80.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 7.89 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [答]

質量モル濃度は $0.632 \text{ mol}/(60.2 \times 10^{-3} \text{ kg}) = 10.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ [答]

演習問題 A

7-A1

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

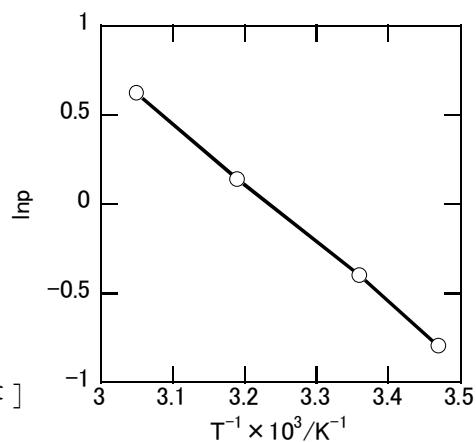
$\ln p$ と $1/T$ は直線の関係にある。

右図で示したとおり，これは直線となった。

傾きと切片を求めると

$$\ln p = -\frac{3.35 \times 10^3 \text{K}}{T} + 15.5 \quad [\text{答}]$$

$$\Delta H = 3.35 \times 10^3 \text{K} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 27.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [\text{答}]$$



7-A2

ベンゼン : B , トルエン : T

$x_B = 0.2$ のとき，ラウールの法則から

$$p_B = x_B p_B^* = 0.2 \times 12.7 = 2.54 \text{ kPa}$$

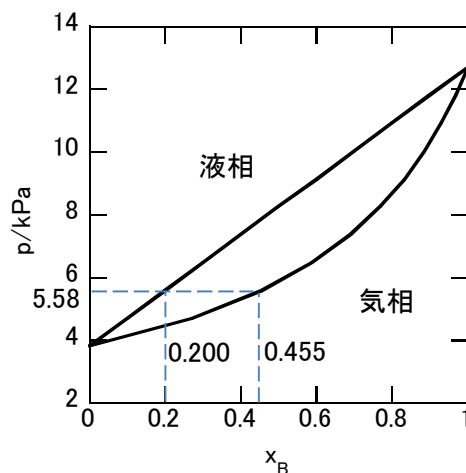
$$p_T = x_T p_T^* = 0.8 \times 3.8 = 3.04 \text{ kPa}$$

$$p = p_B + p_T^* = (2.54 + 3.04) \text{ kPa} = 5.58 \text{ kPa}$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{2.54 \text{ kPa}}{5.58 \text{ kPa}} = 0.455$$

以下，同様にいくつかの x_B について計算して

右図を作成する



p [kPa]	3.8	5.6	7.4	9.1	10.9	12.7
x_B	0.000	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000
y_B	0.000	0.455	0.690	0.834	0.930	1.000

7-A3

$$x_{\text{CO}_2} = p/k_H = 50.0 \text{ kPa} / (1.67 \times 10^5 \text{ kPa}) = 2.99 \times 10^{-4} \quad [\text{答}]$$

溶液全体を n [mol] とすると質量モル濃度 m_B は次の通りとなる。

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n x_{\text{CO}_2}}{n(1-x_{\text{CO}_2})M_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{2.99 \times 10^{-4}}{(1-2.99 \times 10^{-4}) \times 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.66 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad [\text{答}] \end{aligned}$$

7-A4

溶媒（ラウールの法則）

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{p_A}{x_A p_A^*} = \frac{8.00 \text{ kPa}}{0.200 \times 17.9 \text{ kPa}} = 2.23 \quad [\text{答}]$$

溶質（ヘンリーの法則）

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{p_A}{x_A k_H} = \frac{8.00 \text{ kPa}}{0.200 \times 95.2 \text{ kPa}} = 0.420 \quad [\text{答}]$$

7-A5

w を水， g をグリセリンとする

$$n_w = 500 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.7 \text{ mol}, \quad n_g = 19.0 \text{ g} / 92.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.206 \text{ mol}$$

$$x_w = \frac{n_w}{n_w + n_g} = \frac{27.7 \text{ mol}}{27.7 \text{ mol} + 0.206 \text{ mol}} = 0.9926$$

ラウールの法則から，

$$\Delta p = (1 - x_w) p_w^* = (1 - 0.9926) \times 3168 \text{ Pa} = 23.4 \text{ Pa} \quad [\text{答}]$$

$$\Delta T = K_b b = \frac{K_b n_g}{W_w} = \frac{0.521 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ kg} \times 0.206 \text{ mol}}{0.500 \text{ kg}} = 0.215 \text{ K} \quad [\text{答}]$$

7-A6

キシレン：A，水：B

$$\frac{1 - y_A}{y_A} = \frac{p_B^*}{p_A^*}$$

$$\frac{1}{y_A} = \frac{p_B^* + p_A^*}{p_A^*}$$

$$y_A = \frac{p_A^*}{p_B^* + p_A^*} = \frac{24.6 \text{ kPa}}{76.7 \text{ kPa} + 24.6 \text{ kPa}} = 0.243$$

[答] キシレン：0.243，水：0.757

演習問題 B

7-B1

$$V_m^{(l)} - V_m^{(s)} = \frac{M}{\rho^{(l)}} - \frac{M}{\rho^{(s)}} = \frac{18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.99987 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} - \frac{18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.91670 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = -1.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} < 0$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

このため，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\{V_m^{(l)} - V_m^{(s)}\} T} < 0$$

すなわち，凝固点が降下する。

7-B2

$$p = x_B p_B^* + x_T p_T^* = x_B p_B^* + (1 - x_B) p_T^* = p_T^* + (p_B^* - p_T^*) x_B$$

$$x_B = \frac{p - p_T^*}{p_B^* - p_T^*} = \frac{8 \text{ kPa} - 3.8 \text{ kPa}}{12.7 \text{ kPa} - 3.8 \text{ kPa}} = 0.472$$

$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{p} = \frac{0.472 \times 12.7 \text{ kPa}}{8 \text{ kPa}} = 0.749$$

$$n^{(l)} = n \frac{y_B - z_B}{y_B - x_B} = (n_B + n_T) \frac{y_B - \frac{n_B}{n_B + n_T}}{y_B - x_B} = (0.6 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}) \times \frac{0.749 - \frac{0.6}{0.6+0.4}}{0.749 - 0.472} = 0.538 \text{ mol}$$

$$n_B^{(l)} = x_B n^{(l)} = 0.254 \text{ mol} \quad [\text{答}]$$

7-B3

ベンゼンを B, トルエンを T とする

$T_1 = 298.15 \text{ K}$, $p_{B1} = 12.7 \text{ kPa}$, $p = 101.3 \text{ kPa}$ とすると, 純粋なベンゼン ($x_B = 1$) の沸点 T はクラウジウス-クラペイロンの式から,

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_B} \ln \frac{p}{p_{B1}} = \frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{30.72 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}} \ln \frac{101.3 \text{ kPa}}{12.7 \text{ kPa}} = 2.792 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 358.2 \text{ K}$$

同様に純粋なトルエン ($x_B = 0$) の沸点は $T = 395.0 \text{ K}$ 。 $T = 373.15 \text{ K} = 100.0^\circ\text{C}$ のとき, 純粋なベンゼンとトルエンの蒸気圧はそれぞれ

$$p_B^* = p_{B1} \exp \left\{ -\frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} = 153.3 \text{ kPa}$$

$$p_T^* = p_{T1} \exp \left\{ -\frac{\Delta H_T}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} = 56.0 \text{ kPa}$$

理想溶液とすると

$$x_B = \frac{p - p_T^*}{p_B^* - p_T^*} = 0.466$$

$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = 0.705$$

となる。以下同様に各温度における純物質の蒸気圧と平衡組成を求めると

温度 / °C	121.9	110	100	90	85.0
x_B	0	0.219	0.466	0.794	1
y_B	0	0.429	0.705	0.915	1

これを図示すると a の図となる。この計算ではクラウジウス-クラペイロンの式で蒸気圧を推算したため, 実際の沸点 (純粋なベンゼンは 80°C) と若干ずれている。次のアントワン式を用いると, より正確な状態図を書くことができる。

$$\log p = A - \frac{B}{\theta + C}$$

p [kPa], θ [°C] とすると, ベンゼンとトルエンのアントワン定数は下記の通りである。

	A	B	C
ベンゼン	6.03045	1211.033	220.79
トルエン	6.07944	1344.8	219.482

これらを使うと、ベンゼンの標準沸点 θ は、

$$\theta = \frac{B}{A + \log p} - C = 80.1^\circ\text{C}$$

となる。 $\theta = 100^\circ\text{C}$ のとき、ベンゼンとトルエンの蒸気圧 p_B^* は

$$p_B^* = 10^{A - \frac{B}{\theta + C}} = 180.0 \text{ kPa}$$

$$p_T^* = 10^{A - \frac{B}{\theta + C}} = 74.2 \text{ kPa}$$

となる。したがって、 $p = 101.3 \text{ kPa}$ のときの平衡組成は

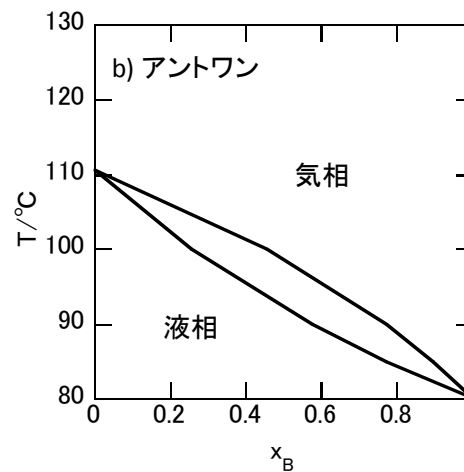
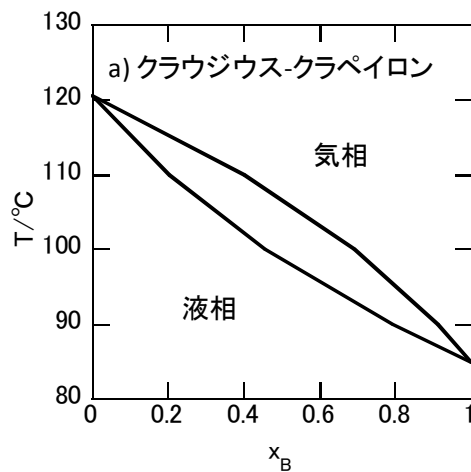
$$x_B = \frac{p - p_T^*}{p_B^* - p_T^*} = 0.457$$

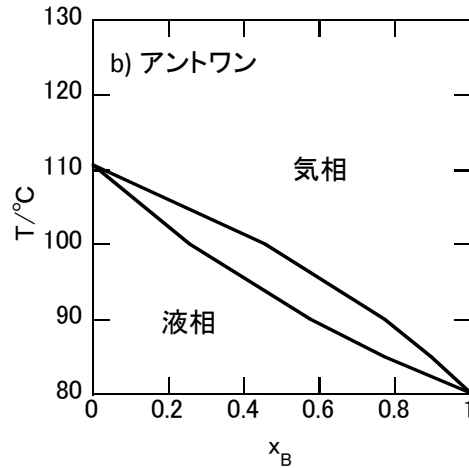
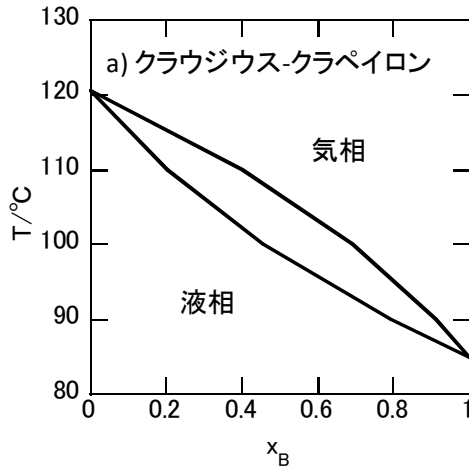
$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = 0.692$$

となる。以下同様に各温度における純物質の蒸気圧と平衡組成を求めると

温度 / °C	110.6	100.0	90.0	85.0	80.1
x_B	0	0.256	0.575	0.773	1
y_B	0	0.456	0.773	0.897	1

となる。これから状態図を作成すると b) の図となる。





7-B4

平衡条件は

$$\mu_B^{*(s)} = \mu_B^{*(l)} + RT \ln x_B$$

$$\ln x_B = -\frac{\mu_B^{*(l)} - \mu_B^{*(s)}}{RT} = -\frac{\Delta G_{\text{fus}}}{RT}$$

$$\frac{\partial \ln x_B}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{RT^2}$$

$$\ln x_B = -\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R} \frac{T_m - T}{TT_m} = -\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R} \frac{\Delta T}{TT_m}$$

となる。 $\Delta T = T_m - T$ は凝固点降下である。希薄溶液では $TT_m \cong T_m^2$ および $\ln x_B = \ln(1 - x_A) \cong -x_A$ が成り立つため

$$\Delta T = \frac{RT_m^2}{\Delta H_{\text{fus}}} x_A$$

$$\Delta T = \frac{RT_m^2 M_B}{\Delta H_{\text{fus}}} m_A = K_f m_A K_f = \frac{RT_m^2 M_B}{\Delta H_{\text{fus}}}$$

$$K_f = \frac{RT_m^2 M_B}{\Delta H_{\text{fus}}}$$

7-B5

希薄溶液であるとする、浸透圧から

$$c_B = \frac{\Pi}{RT} = \frac{66.4 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 26.8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

希薄溶液なので密度を $1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ とすると

$$m_B = \frac{c_B}{\rho} = \frac{26.8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 2.68 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

凝固点降下は

$$\Delta T = K_f m_B = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.68 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0498 \text{ K}$$

したがって、 -0.0498°C [答]