

演習 5.1 (6/19 出題 - 6/26 略解)

氷と水の密度は $\rho_{\text{ice}} = 0.9168$, $\rho_{\text{water}} = 0.9998 \text{ g cm}^{-3}$ で一定であるとする。

- 融解のモル体積変化 $\Delta_{\text{fus}}V$ を求めよ。分子量は $M = 18.02 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ である。
- 1 bar における融点 $T_f = 273.15 \text{ K}$ での、標準融解エンタルピーは $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この温度・圧力近傍における固-液相境界の傾き dp/dT を求めよ。
- 氷の融点が 1 bar における融点よりも 1 K 低下する圧力を推定せよ。

$$a) \Delta_{\text{fus}}V = M(\rho_{\text{water}}^{-1} - \rho_{\text{ice}}^{-1}) = -1.632 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

$$b) dp/dT = \Delta_{\text{vap}}H / (T\Delta_{\text{vap}}V) = 6.01 \times 10^3 / [273.15 \cdot (-1.632 \times 10^{-6})] = -1.35 \times 10^7 \text{ Pa K}^{-1} \\ (= -135 \text{ bar K}^{-1})$$

- 1 K 程度の微小な温度変化に対しては dp/dT は、ほぼ一定とみなしてよいと考えられるので、圧力は $1 + (dp/dT) \cdot (-1) = 136 \text{ bar (} 1.36 \times 10^7 \text{ Pa)}$ と推定される。

演習 5.2 (6/19 出題 - 6/26 略解)

ヘキサン (C_6H_{14}) の 1 atm における沸点は、 $68.74 \text{ }^\circ\text{C}$ である。

- 沸点において $\Delta_{\text{vap}}S \sim 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (トルートン則) を仮定し、 $\Delta_{\text{vap}}H$ を推定せよ。
- $\Delta_{\text{vap}}H$ が温度に依存しないと仮定し、クラウジウス-クラペイロン式を積分して、 $p = f(T)$ の形にせよ。
- 上の結果から、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ のヘキサンの蒸気圧を推定せよ。

$$a) \Delta_{\text{vap}}H = T_b \times \Delta_{\text{vap}}S = (273.15 + 68.74) \times 85 = 29.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 沸点を T_b , T_b を測定した圧力を p^* とおく。

クラウジウス-クラペイロン式 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$ の両辺を積分して、

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + c \quad (c \text{ は積分定数})$$

$$T = T_b \text{ において、} p = p^* \text{ であることから、} c \text{ を決めると、} c = \ln p^* + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_b}$$

$$\text{よって、} \ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + \ln p^* + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_b} \rightarrow \ln p - \ln p^* = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\ln p - \ln p^* = \ln \frac{p}{p^*} \text{ なので、}$$

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

$$c) \frac{p}{p^*} = \exp \left[-\frac{29100}{8.314472} \left(\frac{1}{273.15 + 20} - \frac{1}{273.15 + 68.74} \right) \right] = 0.182 \text{ [atm]} = 0.185 \text{ [bar]}$$

正確な測定値は、 $0.160 \text{ [atm]} = 0.162 \text{ [bar]}$ である。モル蒸発エンタルピーの正確な測定値は $28.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、トルートン則からの推定とよく一致している。蒸気圧の誤差の主な要因は、 $\Delta_{\text{vap}}H$ が温度に依存しないと仮定したことによる。

演習 5.3 (6/19 出題 - 6/26 略解)

以下から、298 K におけるベンゼンの蒸気圧を求めよ。気体は完全気体であるとし、液体の体積は無視してよい。

	$\Delta_f H^\circ$ (298 K) kJ mol ⁻¹	S°_m (298 K) J K ⁻¹ mol ⁻¹
C ₆ H ₆ (g)	82.9	269.3
C ₆ H ₆ (l)	49.0	173.3

$$\Delta_{\text{vap}}G^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ - T \Delta_{\text{vap}}S^\circ_m = (82.9 - 49.0) - 298 \times (269.3 - 173.3) / 1000 = 5.292 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$p = p^\circ \exp(-\Delta_{\text{vap}}G^\circ / RT) = 1 \times 10^5 \exp[-5.292 \times 1000 / (8.314472 \times 298)] = 1.18 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$[= 11.8 \text{ kPa} = 0.118 \text{ bar}]$$

演習 5.4 (6/26 出題 - 7/3 略解)

20 °C における 50 w% (重量%) のエタノール水溶液の密度は 0.914 g cm⁻³ であり、エタノールの部分モル体積は 56.3 cm³ mol⁻¹ である。水の部分モル体積を求めよ。M(H₂O) = 18.02 g mol⁻¹, M(C₂H₅OH) = 46.07 g mol⁻¹ である。

$$1 \text{ cm}^3 (0.914 \text{ g}) \text{ の溶液中の、水、エタノールのモル数: } n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.914/2}{18.02} = 0.02536 \text{ mol,}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{0.914/2}{46.07} = 0.00992 \text{ mol}$$

$$\text{よって、} V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V - n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1 - 0.00992 \times 56.3}{0.02536} = 17.4 \text{ cm}^3$$

演習 5.5 (7/3 出題)

a) 凝固点降下定数 K_f について (5.22) と同様な式を導け。

b) H₂O の $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(273.15 \text{ K}) = 6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$ から K_f (K kg mol⁻¹) を求めよ

a) $x_B \ll 1$ で $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ と (5.19) から $\Delta\mu_A = -RT x_B$

($\partial G / \partial T$)_p = -S (4.17) から、右図の $\mu_A^*(s)$ 傾き = $\Delta_{\text{fus}}S$

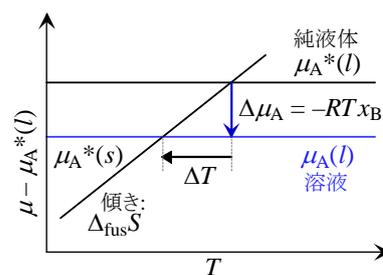
よって、 $\Delta T = -RT x_B / \Delta_{\text{fus}}S$. $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H / T^*$ (3.15) を使うと、

$$\Delta T = -\frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}}H} x_B. \text{ A の分子量を } M \text{ (kg mol}^{-1}\text{) とすれば}$$

$$x_B = \frac{b}{M^{-1} + b} \approx Mb \text{ なので } -\Delta T = K_f b \text{ の凝固点降下定数は、}$$

$$K_f = \frac{MRT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}}H}$$

b) $K_f = 18.02 \times 10^{-3} \cdot 8.314472 \cdot (273.15)^2 / 6.008 \times 10^3 = 1.861 \text{ (K kg mol}^{-1}\text{)}$



演習 5.6 (7/3 出題)

a) 以下から 298 K における反応 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ の平衡定数

$$K = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\circ]_e^2}{[p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ]_e} \text{ を求めよ。}$$

(298 K)	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9.16	304.29
$\text{NO}_2(\text{g})$	33.18	240.06

b) 全圧 $p [= p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4)] = 1 \text{ bar}$ と 10 bar における平衡分圧を計算し、(圧力に関する) ル・シャトリエの法則を確認せよ。

c) $\Delta_r H^\circ$ および $\Delta_r S^\circ$ の温度依存性を無視して、温度 348 K における平衡定数を計算し、(温度に関する) ル・シャトリエの法則を確認せよ。

$$a) \Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 33.18 - 9.16 = 57.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot S_m^\circ(\text{NO}_2) - S_m^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 240.06 - 304.29 = 175.83 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 57.20 - 298 \cdot 175.83 / 1000 = 4.803 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{よって、} K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \exp(-4803 / 8.314472 \cdot 298) = 0.1439$$

$$b) x = p(\text{NO}_2) [\text{bar}] \text{ とおくと、} K = x^2 / (p - x).$$

$$\text{よって } x = \frac{-K + (K^2 + 4pK)^{1/2}}{2} = 0.3142 \text{ bar } (p = 1 \text{ bar}), \quad 1.1298 \text{ bar } (p = 10 \text{ bar})$$

$$p = 1 \text{ bar} \text{ のとき: } p(\text{NO}_2) : p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.314 : 0.686$$

$$p = 10 \text{ bar} \text{ のとき: } p(\text{NO}_2) : p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.113 : 0.887$$

であり、ル・シャトリエの法則に従って、全圧が高いほど平衡は分子数を少なくする側 (N_2O_4) に寄っている。

$$c) \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 57.20 - 348 \cdot 175.83 / 1000 = -3.989 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{よって、} K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \exp(3989 / 8.314472 \cdot 348) = 3.969$$

したがって、温度の上昇に伴って、ル・シャトリエの法則に従い、吸熱側 (NO_2) に平衡が寄っていることがわかる。