

物理化学 III 演習問題 1 2011 年 11 月 6 日 (橋本)

問 1

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{を示せ。}$$

また、理想気体では、 $C_p - C_v = nR$ (Mayer の関係式) となることを示せ。

問 2

1 mol の水が 100°C、1 atm で蒸発する際 (定圧変化)、外界にする仕事、および内部エネルギー変化を求めよ。但し、水蒸気は理想気体、水の体積は水蒸気の体積に比べ無視できる、と仮定する。また、水の蒸発熱は、
 40.66 kJ/mol
 $R = 8.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

問 3

1 atm の下で 1 mol の氷が 100°C の水蒸気になる時のエントロピー変化を求めよ。
 氷の融解熱 6.01 kJ/mol 、水の蒸発熱 40.66 kJ/mol
 0~100°C での水の平均定圧熱容量 75 J/Kmol

問 4

25°C の水 1 ml (定温) に加わる外圧を 10 気圧高めた時の ΔG を求めよ。
 但し、水の体積は一定と近似できるものとする。
 また、 $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} = 24 \text{ cal}$ 、 $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$ である。

問 5

モル質量 214g/mol の液体 A に溶けたモル質量 36.5g/mol の物質 B の蒸気分圧は 300K で次のとおりである。

x_B	0.005	0.012	0.019
P_B/kPa	47.5	122.0	166.1

このモル分率の範囲で、この溶液が Henry の法則に従うことを示し、300K における Henry の法則の定数をもとめよ。

問 6

上記の溶液の質量モル濃度が 0.10 mol/kg のとき、物質 B の蒸気分圧を計算せよ。

問 7

物質 A と B はともに揮発性の液体で、純物質の蒸気圧はそれぞれ 300 Torr , 250 Torr 、物質 B の Henry の法則の定数は 200 Torr である。 $x_A = 0.9$ のとき、 $b_B = 2.22 \text{ mol/kg}$ 、 $p_A = 250 \text{ Torr}$ 、 $p_B = 25 \text{ Torr}$ である。A と B の活量と活量係数を計算せよ。ただし、A はモル分率での活量を、B はモル分率での活量と質量モル濃度での活量の両方を求めよ。

問 8

$57.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.00 atm でアセトン(A) – メタノール(M) 溶液の液相と蒸気相の間の平衡測定により、A の蒸気相、および溶液相でのモル分率はそれぞれ 0.516 および 0.400 と求められた。この溶液の両成分の活量と活量係数を計算せよ。ただし、この温度での純粋成分の蒸気圧はそれぞれ 786 Torr 、 551 Torr である。

問 9

化学反応 $\sum \nu_j A_j = 0$ において、平衡定数 K と反応の標準ギブス自由エネルギー変化 $\Delta_r G^\circ$ との間には、 $RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$ の関係式が成立する。熱力学の第一法則、第二法則から出発して、これらの関係式を導くまでの道筋を示せ。