

物理化学Ⅲ演習問題 1 (解答) 11.6.12

問 1

$$C_p - C_v =$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$\text{一方 } dU =$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \text{ より } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \therefore \Delta G = \int V dP \cong V \int dP = V \cdot \Delta P$$

$$\therefore C_p - C_v = P$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\text{理想気体では、} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{P} \text{ より } C_p - C_v = nR$$

$$\text{(参考) } dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

で $P = \text{const}$ ($dp=0$) の時

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

問 2

定圧変化だから

$$\omega = -P\Delta V =$$

$$-P(V_g - V_l) \cong -PV_g = RT = 8.3 \times 373 = 3.1 \text{ kJ/mol}$$

$$q = \Delta H = 40.66 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 37.56 \text{ kJ/mol}$$

問 3

$$\text{相変化 } \Delta S = \int \frac{d'q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

温度変化 (定圧)

$$q = \Delta H \rightarrow d'q_p = dH = C_p dT$$

$$\therefore dS_r = \frac{d'q_p}{T} = \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_r = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot \frac{dT}{T} \cong C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

問 4

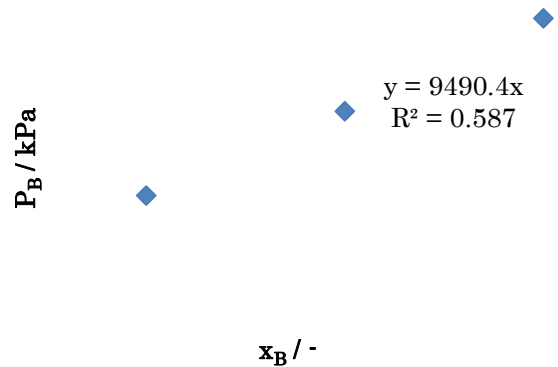
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$= 18 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot 10 \text{ atm} = 4.3 \text{ cal/mol}$$

問 5.

与えられたデータから

Fig.1



Henry の法則がなり立っているとすれば、

$$K_H = 9.5 \text{ MPa}$$

問 6

質量モル濃度：単位溶媒質量あたりの溶質の物質質量

$$\frac{n_B}{m_A} = 0.10 \text{ mol kg}^{-1}$$

また、 $m_A = 214 \text{ g mol}^{-1} \times n_A$

これらを

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \text{ より計算すると}$$

$$x_B = 0.021$$

Henry の法則より

$$P_B = K_H \times x_B = 9.5 \text{ MPa} \times 0.021$$

$$= 2.0 \times 10^2 \text{ kPa}$$

問 7

A : 溶媒の活量 (モル分率)

$$a_A = \frac{250 \text{ Torr}}{300 \text{ Torr}} = 0.833$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = 0.926$$

B : 溶質の活量 (モル分率)

$$a_B = \frac{25 \text{ Torr}}{200 \text{ Torr}} = 0.125 \quad (\doteq 0.13)$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = 1.25 \quad (\doteq 1.3)$$

B : 溶質の活量 (質量モル濃度)

溶質が理想的に希薄な場合には、ヘンリーの法則

$$P_B = K_H \times x_B$$

が成り立つ。

ここで、モル分率と質量モル濃度の間には

$$b_B = \frac{x_B}{M_A x_A}$$

の関係式が成り立つ (M_A は溶媒のモル質量) ので、

$$P_B = K_H \times b_B M_A x_A$$

を得る。一方、質量モル濃度基準とした場合には

$$P_B = K_H' \frac{b_B}{b^\ominus}$$

である (b^\ominus は標準質量モル濃度 1 mol kg^{-1})。上の二式を比べると、質量モル濃度を基準にした場合にヘンリー定数に相当する係数部分は、

$$K_H' = K_H \times b^\ominus \times M_A x_A$$

と表せる。

先程の関係式で $x_B = 0.1$ のときの値から

$$2.22 \text{ mol kg}^{-1} = \frac{0.1}{M_A \times 0.9}$$

$$M_A = 0.501 \text{ g mol}^{-1}$$

となる。よって

$$K_H' = 200 \times 1 \times 0.0501 \times 0.9$$

$$= 9.02 \text{ Torr}$$

を得る。

そして一般に、実在溶質に対しては次の式が成り立つ (理想性からのずれは活量係数に押し込む)。ただし、ここでの活量 a_B と活量係数 γ_B は質量モル濃度基準。

$$P_B = K_H' a_B = K_H' \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus}$$

これより、

$$a_B = \frac{P_B}{K_H'} = \frac{25}{9.02} = 2.8$$

$$\gamma_B = a_B \left(\frac{b_B}{b^\ominus} \right) = \frac{2.8}{2.22} = 1.3$$

※モル分率と質量モル濃度が比例することから、どちらで表わしても活量係数が一致することがわかる。よって、

$$\gamma_B = 1.25 \quad (\doteq 1.3)$$

$$a_B = \gamma_B b_B = 2.78 \text{ mol kg}^{-1}$$

とすることも可能。

問 8

気体は理想気体と仮定する。

A の分圧は

$$P_A = 0.516 \times 760 \text{ Torr} = 392 \text{ Torr}$$

これが A の蒸気圧であるから、

$$a_A = \frac{392 \text{ Torr}}{786 \text{ Torr}} = 0.499$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = 1.25$$

M の分圧は

$$P_M = 0.484 \times 760 \text{ Torr} = 368 \text{ Torr}$$

これが M の蒸気圧であるから、

$$a_M = \frac{368 \text{ Torr}}{551 \text{ Torr}} = 0.668$$

$$\gamma_M = \frac{a_M}{x_M} = 1.11$$

問 9. 省略