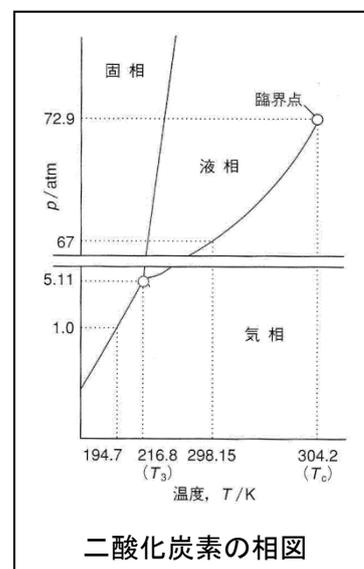


復習問題4

問1. 右の二酸化炭素の相図を見ながら、二酸化炭素の相や相転移に関する以下の問に答えよ。

- (1) 常圧・常温の二酸化炭素の気体を、常圧のまま冷却していくと、何°C でどのような相転移が観測されるか？
- (2) 圧力 70 atm で温度 -270°C から温度を上昇させていくと、何°C でどのような相転移が観測されるか？
- (3) 圧力 70 atm で温度 195 K から圧力を下げていくと、いくらの際の圧力の際にどのような相転移が観測されるか？
- (4) 平衡状態で固相と気相が共存する状態となっている部分を二酸化炭素の相図に明記せよ。
- (5) 平衡状態で、固相・液相・気相の三つが共存する状態となっている部分を二酸化炭素の相図に明記せよ。この状態となる点を何とよぶか？

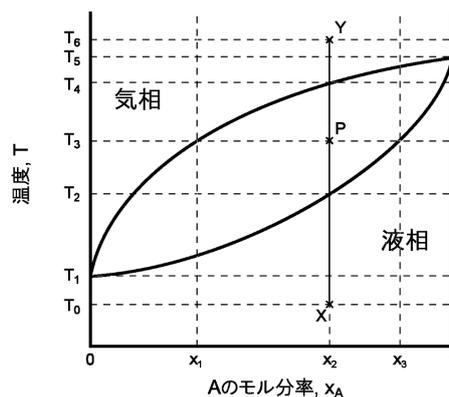


問2. 束一的性質に関する以下の問に答えよ。

- (1) 沸点上昇や凝固点降下、蒸気圧降下に共通する主な要因は何かを説明せよ。
- (2) モル沸点上昇定数 $K_b = 0.2 \text{ K kg mol}^{-1}$ で純粋な場合の沸点が 75.0°C である液体 10 g に 0.01 mol の化合物 A を溶かした溶液の沸点はいくらか？
- (3) モル凝固点降下定数 $K_f = 0.8 \text{ K kg mol}^{-1}$ で純粋な場合の凝固点が 20.0°C である液体 100 g に 18 g の化合物 B を溶かした溶液の凝固点が 19.7°C であった。化合物 B の分子量 (モル重量) はいくらか？

問3. 右の相図を見ながら、以下の間に答えよ。

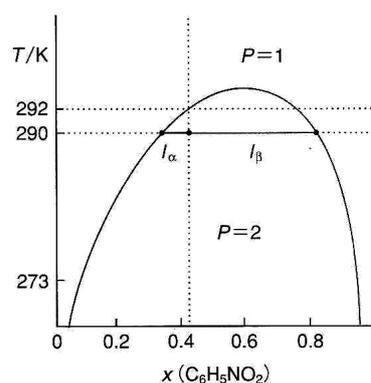
- (1) 純粋な化合物Aおよび化合物Bのそれぞれの沸点はいくらか？
- (2) 図の点Xの状態から温度を上昇させていき点Yに達するまでに観測される状態変化について、観測される順番に、どの温度でどのような変化がおこるかを説明せよ。
- (3) 点Pでは、気相と液相のそれぞれの相中のAのモル分率はそれぞれいくらになるか？また、気相と液相の物質量の比を求めよ。



化合物A-B系の温度-組成図

問4. 右のヘキサン (C₆H₁₄) - ニトロベンゼン (C₆H₅NO₂) 系の相図を見ながら、以下の間に答えよ。

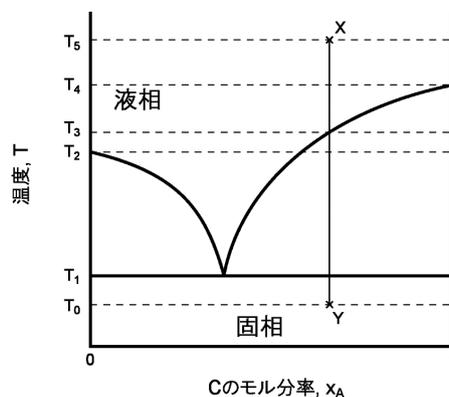
- (1) ヘキサン 50 g (0.59 mol) とニトロベンゼン 50 g (0.41 mol) の混合物を 290 K で作った。各相の組成はいくらか？また二相の物質量の比はいくらか？
- (2) (1) の混合物を 273 K で作った場合の、各相の組成、および二相の物質量の比を求めよ。
- (3) ヘキサン 50 g (0.59 mol) とニトロベンゼン 100 g (0.82 mol) の混合物を 273 K で作った場合についても、各相の組成、および二相の物質量の比を求めよ。



ヘキサン-ニトロベンゼン系の温度-組成図

問5. 右の相図を見ながら、以下の間に答えよ。

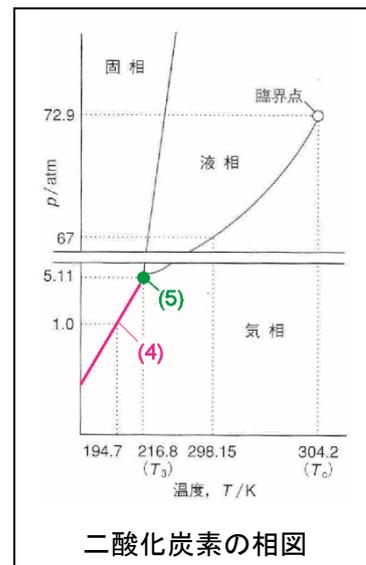
- (1) 純粋な化合物Cおよび化合物Dのそれぞれの融点はいくらか？また、これらの混合系の共融点はいくらか？
- (2) 図の点Xの状態から温度を下降させていき点Yに達するまでに観測される状態変化について、観測される順番に、どの温度でどのような変化がおこるかを説明せよ。



化合物C-D系の温度-組成図

復習問題4 解答例

問1. 右の二酸化炭素の相図を見ながら、二酸化炭素の相や相転移に関する以下の問に答えよ。



(1) 常圧・常温の二酸化炭素の気体を、常圧のまま冷却していくと、何°C でどのような相転移が観測されるか？

194.7 K (-78.5 °C) で気相から固相への相転移が観測される。

(2) 圧力 70 atm で温度 -270 °C から温度を上昇させていくと、何°C でどのような相転移が観測されるか？

約 217 K (-56 °C) で固相から液相に相転移し、さらに約 301 K (28 °C) で液相から気相への相転移が観測される。

(3) 圧力 70 atm で温度 195 K から圧力を下げていくと、いくらの際のときにどのような相転移が観測されるか？

約 1.0 atm で固相から気相への相転移が観測される。

(4) 平衡状態で固相と気相が共存する状態となっている部分を二酸化炭素の相図に明記せよ。

図中の赤色(4)で示した部分

(5) 平衡状態で、固相・液相・気相の三つが共存する状態となっている部分を二酸化炭素の相図に明記せよ。この状態となる点を何とよぶか？

図中の緑色(5)で示した部分。三重点とよぶ。

問2. 束一的性質に関する以下の問に答えよ。

(1) 沸点上昇や凝固点降下、蒸気圧降下に共通する主な要因は何かを説明せよ。

液相に溶質が溶解することにより、液相における溶媒の化学ポテンシャル (ギブズエネルギー) が小さくなること

(2) モル沸点上昇定数 $K_b = 0.2 \text{ K kg mol}^{-1}$ で純粋な場合の沸点が 75.0 °C である液体 10 g に 0.01 mol の化合物 A を溶かした溶液の沸点はいくらか？

沸点の上昇温度 $\Delta T = K_b \times c = (0.2 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (0.01 \text{ mol}) / (10 \times 10^{-3} \text{ kg}) = 0.2 \text{ K}$

したがって、求める沸点は $T_b' = 75.0 + 0.2 = \underline{75.2 \text{ °C}}$

(3) モル凝固点降下定数 $K_f = 0.8 \text{ K kg mol}^{-1}$ で純粋な場合の凝固点が 20.0 °C である液体 100 g に 18 g の化合物 B を溶かした溶液の凝固点が 19.7 °C であった。化合物 B の分子量 (モル重量) はいくらか？

溶液の濃度を $C \text{ mol kg}^{-1}$ とすると凝固点の降下温度 $\Delta T = K_f \times C$ より

$$C = \Delta T / K_f = (20.0 - 19.7) / 0.8 = 0.375 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$B \text{ の分子量を } M \text{ g mol}^{-1} \text{ とすると、} C = (18 \text{ g} / M \text{ g mol}^{-1}) / [(100 / 1000) \text{ kg}] = 180 \text{ g kg}^{-1} / M \text{ g mol}^{-1}$$

$$\therefore M = 180 \text{ g kg}^{-1} / 0.375 \text{ mol kg}^{-1} = \underline{480 \text{ g mol}^{-1}}$$

問3. 右の相図を見ながら、以下の問に答えよ。

- (1) 純粋な化合物Aおよび化合物Bのそれぞれの沸点はいくらか？

Aの沸点は T_5 , Bの沸点は T_1

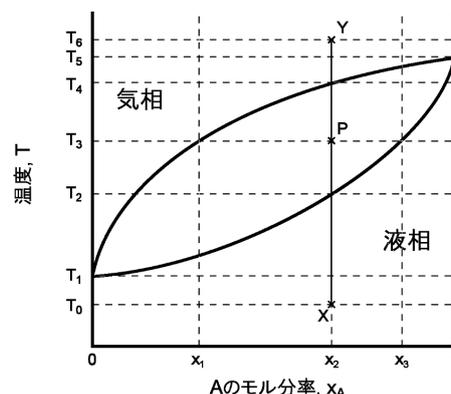
- (2) 図の点Xの状態から温度を上昇させていき点Yに達するまでに観測される状態変化について、観測される順番に、どの温度でどのような変化がおこるかを説明せよ。

点X (温度: T_0) から温度を上げていくと、温度 T_2 に達したときに沸騰 (気化) を始め、温度 T_4 に達すると、すべて気体となる (液体がなくなる)。さらに昇温を続けても気体のままである。

- (3) 点Pでは、気相と液相のそれぞれの相中のAのモル分率はそれぞれいくらになるか？また、気相と液相の物質量の比を求めよ。

気相中のAのモル分率は x_1 、液相中のAのモル分率は x_3 、

気相と液相の物質量比は、てこの規則から、 $n_{\text{gas}} : n_{\text{liq}} = (x_3 - x_2) : (x_2 - x_1)$

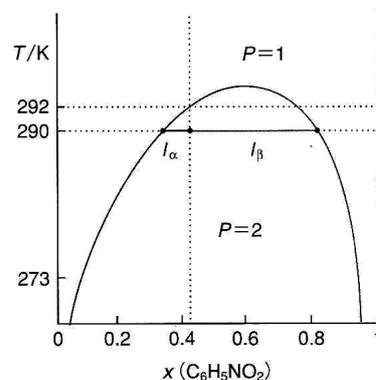


化合物A-B系の温度-組成図

問4. 右のヘキサン (C_6H_{14}) - ニトロベンゼン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 系の相図を見ながら、以下の問に答えよ。

- (1) ヘキサン 50 g (0.59 mol) とニトロベンゼン 50 g (0.41 mol) の混合物を 290 K で作った。各相の組成はいくらか？また二相の物質量の比はいくらか？

ニトロベンゼンのモル分率 $x = 0.41 / (0.59 + 0.41) = 0.41$ 、温度 290 K では、図2より二相に分かれることになり、一方の相の $x = 0.35$ 、他方の相の $x = 0.83$ である。また二相の物質量比は、てこの規則から、ヘキサンが rich な相の量を n_a 、他方を n_b とすると、 $n_a : n_b = (0.83 - 0.41) : (0.41 - 0.35) = 7 : 1$



ヘキサン-ニトロベンゼン系の温度-組成図

(2) (1) の混合物を 273 K で作った場合の、各相の組成、および二相の物質量の比を求めよ。

温度 273K でも二相に分かれることになり、一方の相の $x=0.09$ 、他方の相の $x=0.95$ である。また二相の物質比は、てこの規則から、ヘキサンが rich な相の量を n_a 、他方を n_b とすると、

$$n_a : n_b = (0.95 - 0.41) : (0.41 - 0.09) = 1.69 : 1$$

(3) ヘキサン 50 g (0.59 mol) とニトロベンゼン 100 g (0.82 mol) の混合物を 273 K で作った場合についても、各相の組成、および二相の物質量の比を求めよ。

ニトロベンゼンのモル分率 $x = 0.82 / (0.59 + 0.82) = 0.58$ 、温度 273 K では、図より二相に分かれることになり、一方の相の $x=0.09$ 、他方の相の $x=0.95$ である。また二相の物質比は、てこの規則から、ヘキサンが rich な相の量を n_a 、他方を n_b とすると、 $n_a : n_b = (0.95 - 0.58) : (0.58 - 0.09) = 1 : 1.3$

(注) この問では、値を図から読み取るので、人によって値に差が出る可能性がある。

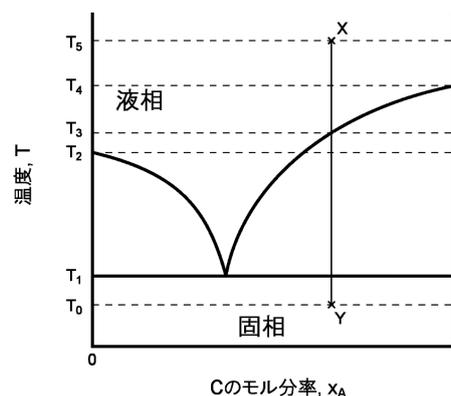
問5. 右の相図を見ながら、以下の問に答えよ。

(1) 純粋な化合物 C および化合物 D のそれぞれの融点はいくらか？また、これらの混合系の共融点はいくらか？

C の融点は T_4 , D の融点は T_2 , 共融点は T_1

(2) 図の点 X の状態から温度を下降させていき点 Y に達するまでに観測される状態変化について、観測される順番に、どの温度でどのような変化がおこるかを説明せよ。

点 X (温度: T_5) では液相のみ存在していて、ここから温度を下げていくと、温度 T_3 に達したときに一部固化が始まり、この温度以下では液体と C の結晶が共存する状態となる。さらに温度を下げていくと、徐々に C の結晶の量が増えていくが、 T_1 に達すると、D も含めてすべて固化し、この温度以下では、C 結晶と D 結晶の二相の固相のみが共存する状態となる。



化合物 C-D 系の温度-組成図