

学籍番号 _____ 氏名 _____ :

1 反応 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ が、温度 298 K、全圧 1.00 bar で平衡に達している。このときの NH_3 の分解率（解離度）を α とすると、この反応の 298 K における平衡定数 K を、分解率 α を含んだ式で表現せよ。なお、各気体は理想気体として扱う。

$$\begin{array}{ccccccc}
 2\text{NH}_3(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{N}_2(\text{g}) & + & 3\text{H}_2(\text{g}) & & \\
 (1-\alpha) & & (1/2)\alpha & & (3/2)\alpha & & \text{合計}(1+\alpha) \\
 \text{分圧} & & \{(1-\alpha)/(1+\alpha)\} \cdot P & & (1/2)\alpha/(1+\alpha) \cdot P & & (3/2)\alpha/(1+\alpha) \cdot P & & \text{合計}(1+\alpha) \\
 & & & & & & & & \text{(全圧を } P \text{ とする)} \\
 K = (P_{\text{N}_2}) (P_{\text{H}_2})^3 / (P_{\text{NH}_3})^2 = [\{(1/2)\alpha/(1+\alpha)\} (P/P^0)] [\{(3/2)\alpha/(1+\alpha)\} (P/P^0)]^3 / [\{(1-\alpha)/(1+\alpha)\} (P/P^0)]^2 \\
 = (27/16) \alpha^4 (P/P^0)^2 / \{(1-\alpha)^2 (1+\alpha)^2\} \quad P = P^0 = 1.00 \text{ bar} \text{ なので } P/P^0 = 1 \text{ したがって } K = 27\alpha^4 / 16(1-\alpha^2)^2
 \end{array}$$

2 分子量が 78.0 の、ある有機溶媒の蒸気圧は、298 K において 500 hPa である。この有機溶媒 936 g に、ある不揮発性の有機化合物 78.0 g を溶かしたところ、蒸気圧が 480 hPa まで低下した。以下の問（1）および（2）に答えよ。なお、計算にあたっては、気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値を用いよ。いずれも計算過程を記し、有効数字 3 桁で答えよ。

（1）この溶液が、溶媒のモル分率が蒸気圧に比例する理想希薄溶液として扱えると仮定して、溶解させた有機化合物の分子量を求めよ。

（2）溶液においては一般に、溶質のモル分率を x_B とおくと、沸点上昇 ΔT と純溶媒の圧力 1 bar での沸点 T^* との間には、1 bar での標準モル蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ を用いて

$$x_B \approx (\Delta_{\text{vap}}H / R) \cdot (\Delta T / T^{*2})$$

という関係が、ほぼ成り立つ。いっぽう、ここで用いた有機溶媒の標準状態（1 bar）での沸点は 350 K であり、圧力 1 bar での標準モル蒸発エントロピー $\Delta_{\text{vap}}S$ は $\Delta_{\text{vap}}S = 83.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。これを踏まえて、(a) この溶媒の $\Delta_{\text{vap}}H$ を求めよ。(b) この溶液の沸点上昇 ΔT の値を求めよ。

（1）

理想希薄溶液なので、溶媒の蒸気圧はモル分率に比例

溶媒のモル分率 $x_A = 480/500 = 0.960$ 、溶質のモル分率 $x_B = 1 - x_A = 0.040$ 、溶媒のモル数 $n_A = 936/78.0 = 12.0 \text{ mol}$
ゆえに溶質のモル数 $n_B = (n_A/x_A) \times x_B = 0.500 \text{ mol} \quad \therefore 78.0 \text{ g}/0.500 \text{ mol} = 156 \text{ g/mol}$

（2）

(a) $dS = dq_{\text{rev}}/T$ より、 $\Delta S = \int dq_{\text{rev}}/T$

定圧下で液体の沸騰する間は、 T^* は一定なので $\Delta_{\text{vap}}S = q_{\text{vap}}/T^* = \Delta_{\text{vap}}H/T^*$ が成立する。

したがって $\Delta_{\text{vap}}H = T^* \Delta_{\text{vap}}S = 350 \times 8.31 = 29.1 \text{ kJ/mol}$

(b) $x_B = (\Delta_{\text{vap}}H / R) \cdot (\Delta T / T^{*2}) = (T^* \Delta_{\text{vap}}S / R) \cdot (\Delta T / T^{*2}) = (\Delta_{\text{vap}}S \Delta T / R T^*)$

したがって $\Delta T = x_B R T^* / \Delta_{\text{vap}}S = (0.040 \times 8.31 \times 350) / 83.1 = 1.40 \text{ K}$