

1月19日(2026) 学修相談実施報告

二回生 一名

質問内容

物理化学基礎の質問です。ベンゼンとトルエンの溶液組成が未知の 352.85K の混合溶液の蒸気圧測定から溶液組成を求める方法を教えてほしいです (Zoom の Chat 機能を使った質問)。

回答内容

ベンゼンとトルエンの混合溶液は理想溶液のように振る舞うと考えてよい。したがって、混合溶液と平衡にある気体の蒸気圧は、混合溶液のモル分率を X_A (ベンゼン)、 X_B (トルエン)とすると、それぞれの分圧が式(1)で与えられる。ここで P_A° 、 P_B° は純液体の測定温度(ここでは 352.85K)における飽和蒸気圧である。

$$P_A = P_A^\circ X_A, \quad P_B = P_B^\circ X_B \quad (1)$$

したがって混合溶液の蒸気圧 P は式(2)から求められる (Raoult の法則)、と回答

$$P = P_A + P_B = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B, \quad X_A + X_B = 1 \quad (2)$$

1月20日(2026) 学修相談実施報告

二回生 一名

質問内容

ヘルムホルツエネルギーの偏微分のところがわからないので教えて欲しい、という相談が Zoom で口頭であった(具体的な式の提示はなし)。

回答内容

熱力学変数の偏微分に関する質問はよくあるので、例によってルジャンドル変換に基づいて、内部エネルギー U の微分が $dU = -PdV + TdS$ のように表されること、したがって内部エネルギー U は V と S の関数なっていること ($U(V, S)$)、 $dU = -PdV + TdS$ において、 P と V 、 S と T はそれぞれ共役な変数になっていて、変数として相互に変換できること、例えば、 S と T を入れ替え S の代わりに T を変数にするには、 $dU = -PdV + TdS$ の両辺に $-d(TS)$ を加えて、 $dU - d(TS) = -PdV + TdS - d(TS)$ を計算すると、

左辺は $dU - d(TS) = d(U - TS)$ 、

右辺は $-PdV + TdS - d(TS) = -PdV + TdS - TdS - SdT = -PdV - SdT$ と表される。

したがって、 $d(U - TS) = -PdV - SdT$ が得られ、変数 S と T が入れ替え (ルジャンドル変換)。

ここで、 P と V を入れ替えた場合と錯覚し、全く不用意に $(U - TS) = H$ と置けば、として学生

に説明してしまった。勿論正しくは $(U - TS) = F (\equiv A)$ とすべきであった。記号以外考え方は正しいが混乱を避けて以下では回答内容を F に置き換えておく。

$dF = -PdV - SdT$ から T 一定 ($dT = 0$) とすると(それを下付きの T で表す)、

$d(F)_T = -Pd(V)_T$ が得られるので、 $d(F)_T/d(V)_T = -P$ が得られ、これを偏微分の記号を用いて書き表すと、 $(\partial F/\partial V)_T = -P$ が得られる。

V 一定とすると、 $(\partial F/\partial T)_V = -S$ が得られる。

学生には、これで熱力学変数の偏微分の導き方がわかったかと、尋ねたら大丈夫わかりましたと答えたので、回答はそこで終わり、まだわからないことがあれば(試験は明日 21 日らしい)私にメールするように言って、相談を終えた。(その後、メールによる質問はなかった。)

以上