

2007 年度物理化学Ⅱ 中間試験解答

問題 1 分子量が 60 である純物質 A の相図における相境界について以下の問に答えよ。

- ① ある相 α と別の相 β が共存している平衡状態ではそれぞれの相の化学ポテンシャルを μ_α, μ_β とした場合、これらの間にはどのような関係があるか？

答え： $\mu_\alpha = \mu_\beta$

- ② 相境界はその勾配であるクラペイロンの式 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}$ を用いて論じることが可能である。27°C、1bar において

A の固体の密度が 0.95gcm^{-3} 、液体の密度が 1.05gcm^{-3} 融解のモルエンタルピー変化が 6000Jmol^{-1} であるとする
と融点に対する圧力の効果はどれくらいになるか計算せよ。

答え：クラペイロンの式は $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V}$ と変形できる。

従って $\frac{dp}{dT} = \frac{6000\text{Jmol}^{-1}}{300\text{K}\left(\frac{60}{0.95} - \frac{60}{1.05}\right)\text{gmol}^{-1}\text{cm}^3\text{g}^{-1}} = 3.32\text{JK}^{-1}\text{cm}^{-3} = 3.32 \times 10^6 \text{NmK}^{-1}\text{m}^{-3} = 3.32 \times 10^6 \text{PaK}^{-1}$ となるので融点

の圧力変化（どれくらいの圧力変化があればどのくらい温度が変化するか？）はこの逆数の $\frac{dT}{dP} \approx 0.30 \times 10^{-6} \text{KPa}^{-1}$ となる。（1気圧（約 10^5Pa ）圧力が変化すると融点は 0.03K 上昇する計算になる。）

- ③ 融点に対する圧力の効果と沸点に対する圧力の効果はどちらが大きいか理由とともに述べよ。

答え：クラペイロンの式において、エンタルピー変化と体積変化がともに $\frac{dT}{dP}$ に寄与しているが、融解に伴う体積変化と蒸発に伴う体積変化とでは蒸発の方が非常に大きいので、この項の寄与が大きくなる。従って、圧力に対する温度変化 $\frac{dT}{dP}$ は気体の場合の方が大きくなると考えられる。

問題 2 温度 T における溶液の混合物の熱力学について以下の問に答えよ。

- ① 純物質の化学ポテンシャルは何の部分モル量と定義されているか？

答え：モルギブズエネルギーの部分モル量

- ② A、B の 2 元混合物の全ギブズエネルギー G はそれぞれの物質量を n_A, n_B 、化学ポテンシャルを μ_A, μ_B とするとどのように表されるか？

答え： $G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$ で表される。

- ③ 混合前の純粋な A、B の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_A^*, μ_B^* とすると μ_A, μ_B はそれぞれどのように表されるか？

答え： $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln\left(\frac{n_A}{n_A + n_B}\right)$ 、 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln\left(\frac{n_B}{n_A + n_B}\right)$

- ④ 上記を用いて混合のギブズエネルギー変化を求めよ。ただし、混合後の A、B のモル分率を x_A, x_B 全モル数を n とせよ。

答え： $\Delta_{mix}G = G_f - G_i = n_A \left(\mu_A^* + RT \ln \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) \right) + n_B \left(\mu_B^* + RT \ln \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \right) - (n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*) = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$
 $= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

⑤ A が 2mol、B が 4mol 混合された場合、混合のエントロピー変化を計算せよ。ただし理想溶液とする。

答え：理想溶液ではエンタルピー変化は 0 従って混合のエントロピー変化は

$$\Delta_{mix}S = -\frac{\Delta_{mix}G}{T} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -6R \left(\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) = -3.82R = -35.6 \text{ JK}^{-1} \quad \text{となる。}$$

問題 4 A、B の混合物における沸点上昇について以下の問に答えよ。

① A のモル分率が x_A の場合平衡はどのような状態で成り立つか？ただし A を溶媒、B を不揮発性溶質であるとし、純物質の化学ポテンシャルには*をつけ、気体及び液体はそれぞれ (g)、(l) を用いて区別して表せ。

答え： $\mu_A(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$

② 沸点が純物質の場合に比べて上昇するのはなぜか？

答え：純物質の沸点は液相と気相の化学ポテンシャルが等しい $\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l)$ となる温度であるが、B が含まれる場合、① で求めたように $\ln x_A$ は負であるので溶液の化学ポテンシャルのみが低下する。従って、 $\mu_A(g)$ との交点は、純物質の場合に比べて高温側にシフトするので沸点は上昇することになる。

③ B が完全に不揮発ではなく幾分揮発する場合沸点はどのように変化するか？理由とともに述べよ。

答え：B が揮発する場合には気相の化学ポテンシャルも低下するため、揮発が起こらない場合に比べて、 $\mu_A(g)$ との交点は低温側にシフトする。また、蒸発に伴って液相の組成も変化するので沸点は徐々に変化する（溶質の揮発性により上昇するか下降するかが決まります）。

問題 4 物質 A を物質 B に溶かした混合溶液は理想希薄溶液として振る舞う。298K における純粋な A の蒸気圧が 35Torr、B のヘンリー定数が 130Torr である時、以下の問に答えよ。

① 理想希薄溶液とはどのような溶液のことか述べよ。

答え：溶媒がラウールの法則に従い、溶質がヘンリーの法則に従う溶液のこと

② B のモル分率が 0.02 の時、B の蒸気圧はいくらか計算せよ？

答え：理想希薄溶液なので溶質 B はヘンリーの法則に従う。従って、 $P_B = K_B x_B = 130 \times 0.02 = 2.6 \text{ Torr}$

③ ②の場合 A の蒸気圧はいくらか計算せよ。

答え：理想希薄溶液なので溶媒 A はラウールの法則に従う。従って、 $P_A = P_A^* x_A = 35 \times 0.98 = 34.3 \text{ Torr}$

④ 蒸気相における組成はいくらになるか計算せよ。

答え：全圧が②と③の和の 36.9Torr なので、A のモル分率は $x_A = \frac{P_A}{P} = \frac{34.3}{36.9} = 0.93$ 、 $x_B = \frac{P_B}{P} = \frac{2.6}{36.9} = 0.07$ となる。