

問題 1 水の常温、常圧付近の相図の一部を図 1 に示す。これについて以下の問に答えよ。

- ① A～C それぞれの領域で水はどのような相になっているか？
また D 点をなんと呼ぶか？

解答：A 固体、B 液体、C 気体、D 三重点 各 7 点

- ② E の相境界の傾きは通常物質では正であるが水の場合負である。これはなぜか。

解答：相境界の傾きは $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}$ で表される。通常固-液の相転

移では ΔV 、 ΔS とも正であるが水の場合は氷よりも水の体積が大きくなるため ΔV が負であるため相境界の傾きが負となる。7 点
(傾きの式がない場合には減点しています。)

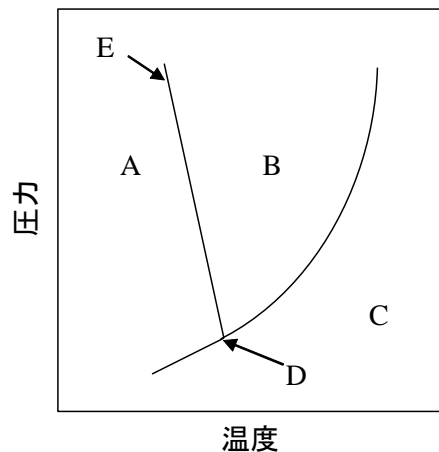


図 1 水の相図 (常温常圧付近)

問題 2 部分モル量に関する下記の問に答えよ。

- ① ある物質 A のモル分率が 0.4 の場合の A の水溶液の体積を求めよ。ただし、25°C でこの濃度の A 及び水の部分モル体積はそれぞれ 55.6、17.2 cm³ である。

解答： $V = x_A V_A + x_w V_w = 0.4 \times 55.6 + 0.6 \times 17.2 = 32.56 \text{ cm}^3$ 10 点

- ② 熱力学の基本方程式より圧力と温度が一定の場合、 $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$ が成り立つ。2 成分の場合のギブズ-デュエムの式を導け。

解答：ギブズエネルギーの微小変化は $dG = \mu_A dn_A + d\mu_A n_A + d\mu_B n_B + \mu_B dn_B$ で表される。これと上の

式が等しいので、二項が消えて、 $d\mu_A n_A + d\mu_B n_B = 0$ 従って $d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$ 6 点

- ③ ある物質 B の水溶液の部分モル体積 V_B と重量モル濃度 b との間には $V_B = 30 + 0.8b^{1/2}$ の関係がある。

ギブズ-デュエムの式を使って溶液中の水の部分モル体積を導け。ただし水のモル体積には $18.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ モル質量には $0.0181 \text{ kg mol}^{-1}$ を用いよ。

解答： 水を A として

上式より $dV_A = -\frac{n_B}{n_A} dV_B$ 従って、積分することで、 $V_A = V_A^* - \int \frac{n_B}{n_A} dV_B$ が得られる。ここで、

$\frac{dV_B}{db} = 0.4b^{-1/2}$ また、重量モル濃度 b は $b = \frac{n_B}{M_A n_A}$ であるから、 $V_A = V_A^* - M_B \int b \times 0.4b^{-1/2} db$ が得られる。

従って、 $V_A = V_A^* - 0.0181 \times \frac{2}{3} (0.4b^{3/2}) = 18.08 - 0.00483b^{3/2}$ 8 点

問題 3 束一的性質は異なる相における化学ポテンシャルの釣り合いを用いて表される。以下の平衡状態を化学ポテンシャルの釣り合いを用いて記述せよ。なお、純粋な物質の化学ポテンシャルには*をつけ、固体、液体、気体の化学ポテンシャルは $\mu(s)$ 、 $\mu(l)$ 、 $\mu(g)$ 、モル分率は x_A と表すこと。

① 溶媒 A 中に不揮発性の B が溶解している場合の沸点における化学ポテンシャルの釣り合い。

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad \underline{8 \text{ 点}}$$

② 純粋な固体 A と B を含む A の溶液との化学ポテンシャルの釣り合い。

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad \underline{8 \text{ 点}}$$

問題 4 298K におけるヘンリー定数が $1 \times 10^7 \text{ Torr}$ の物質 A、純粋な場合の蒸気圧が 50Torr である物質 B の混合溶液について、以下の問に答えよ。

① B のモル分率が 0.9 の時 B の蒸気圧が 40Torr であった。この時、B の活量および活量係数を求めよ。

解答

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^*} = \frac{40}{50} = 0.8, \quad \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.8}{0.9} = 0.89 \quad \underline{\text{各 } 5 \text{ 点}}$$

② ①の溶液は理想溶液であるか？理由とともに述べよ。

解答：理想溶液ではない。純粋な場合の蒸気圧で蒸気圧を割った値（活量）がモル分率と等しくなくラウールの法則が成り立っていないため。 5点

③ 298K で A の分圧が 100Torr である時、A の B への溶解度を計算せよ。なお、B の分子量は 20 とせよ。（単位は mol/kg で答えること）なお、この場合、溶液は理想希薄溶液であるとせよ。

解答： A のモル分率はヘンリーの法則より $x_A = \frac{P_A}{K_A} = \frac{100}{1 \times 10^7} = 1 \times 10^{-5}$ ここで B は非常に希薄

なのでモル分率は $x_A = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} \approx \frac{n_A}{n_B}$ とできる。1kg の B は 50mol なので $\frac{n_A}{n_B} = \frac{n_A}{50} = 1 \times 10^{-5}$

従って、1kg 中の A は $5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ となる。 10点