

問題 1 純物質及び混合物の相転移について以下の問いにこたえよ。

- ① 「相」とはどのようなものと定義されているか述べよ。(5 点)

答え ものの形の 1 つで全体にわたって化学組成と物理的状态が一様なもの p149 下から 2 行目

- ② 一定圧力下において純物質の化学ポテンシャル  $\mu$  は温度に対して直線的に変化するがその傾きは  
その物質のどのような量で表わされるか? (5 点)

答え モルエントロピーに負号をつけたもの ( $-S_m$ ) p155 (1)式

- ③ 温度  $T$  において  $A$  に  $B$  を溶解し、 $A$  のモル分率が  $x_A$  に変化した場合、 $A$  の液相の化学ポテンシャル  $\mu_A(l)$  はどのように表されるか。 $A$  の純液体の化学ポテンシャルを  $\mu_A^*(l)$  として表せ。(6 点)

答え  $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$  p187(a)の 3 行目

- ④ ③で気相及び固相には  $B$  が存在しないとした場合の沸点及び融点は純物質のものとは比べ高くなるか低くなるか?それぞれ理由とともに答えよ。(6 点)

答え 沸点は高く、融点は低くなる。

理由：液相の化学ポテンシャルのみが低下し、その交点である融点、沸点の位置が変わるが、固相との交点は低温側へ、気相との交点は高温側へずれるため。 p187(a)の 5 行目以降、図 7.17

問題 2 純物質の相平衡の境界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の変化  $d\mu$  は温度変化  $dT$  及び、圧力変化  $dp$  とモルエントロピー  $S_m$ 、モル体積  $V_m$  を用いてどのように表されるか?(6 点)

答え  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$  p 158 の下から 2 つ目の式

- ② ①を用いて相  $\alpha$  と相  $\beta$  との相境界の傾き  $\frac{dp}{dT}$  を表すクラペイロンの式を導け。(6 点)

答え 相  $\alpha$  と  $\beta$  における  $d\mu$  が等しいとおくと、 $-S_{m,\alpha} dT + V_{m,\alpha} dp = -S_{m,\beta} dT + V_{m,\beta} dp$  である。

整理すると  $\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V}$  が得られる。P159(6)式 (転移エンタルピーを用いると

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V}$$

- ③ 水の沸点は 1atm において 100°Cである。水のトルートン定数  $\frac{\Delta_{vap}H}{T} = 85\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  を用いて 0.6atm における水の沸点を求めよ。ただし、水は完全気体として扱い 1atm、100°Cでの体積を用いて計算せよ。(6点)

答え ②から  $\frac{dp}{dT} = \frac{85}{\Delta_{trs}V}$ 、 $\Delta_{trs}V = \frac{R \times 373}{1} \approx 30.6\text{L/mol}$  より、 $\frac{dp}{dT} = \frac{85}{30.6 \times 10^{-3}} = 2.8 \times 10^3 \text{PaK}^{-1}$  となり、沸点の圧力依存性  $\frac{dT}{dP}$  は約  $36\text{Katm}^{-1}$  となる。したがって、0.6atm では沸点は  $36 \times 0.4 \approx 14\text{K}$  低下することになるので水は 86°Cで沸騰すると考えられる。P160 例題 6.3 と同様。さらに厳密にするなら(12)°を使うとよい。

問題3 以下の文章を読み下記の問に答えよ。

- ① 部分モル体積とはどのようなものか説明せよ。(6点)

答え 大量の混合物に加えたある物質のモルあたりの体積変化のこと p174(a)9行目

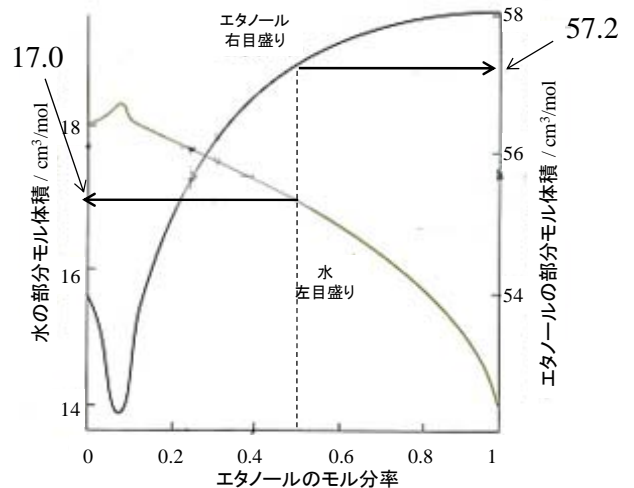
- ② 物質 A,B の2成分系で混合物の組成を成分 A を  $dn_A$ 、B を  $dn_B$  加えて変化させるとき混合物の体積変化  $dV$  は、それぞれの部分モル体積  $\left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B}$ 、

$\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A}$  を用いてどのようにあらわされるか?(6点)

答え  $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B$

P175(2)式の通り

- ③ 図からエタノールと水を 1mol ずつ混合した溶液のおよその体積を計算せよ。(6点)



答え 図からモル分率0.5の部分モル体積がそれぞれ約 17.0 と 57.2 なので合計して 72.2 cm<sup>3</sup>

問題4 298K において純粋な場合の蒸気圧が 350Torr の物質 A、300Torr の物質 B を混合した。このとき以下の問いに答えよ。

- ① この混合溶液が理想溶液である場合、混合溶液中の A モル分率  $x_A$  と全圧およびそれぞれの分圧  $P_A$ 、

$P_B$  の関係はどのようになるか。横軸を  $x_A$  縦軸を  $P$  とし図示せよ。(8点)

答え：右の図のとおり (p182 図 7.9)

② この混合溶液が理想希薄溶液であった場合には①で示した図はどのようになると予想されるか？一例を示せ。なお、それぞれの物質のヘンリー一定数を 200Torr 及び 150Torr とせよ。(8点)

答え：右下の図のとおり(太線で表している。)

P184 図 7.15

③ A のモル分率  $x_A$  が 0.8 の時 A の分圧  $P_A$  が 175Torr であった。A の活量と活量係数を求めよ。(6点)

答え  $a_A = \frac{P_A}{P_A^*} = \frac{175}{350} = 0.5$  また、 $a_A = x_A \gamma$  より  $\gamma = \frac{0.5}{0.8} = 0.625$  となる。

問題 5 相と成分及び相律に関して以下の問いに答えてください。

① 構成成分と成分の定義をそれぞれ述べよ。(3×2点)

答え 構成成分：系に存在する化学種、成分：ある系の化学的に独立な構成成分 p204 の下のほうの黒字部分

② 塩化アンモニウムを容器内に入れた後に熱分解した系において存在する構成成分、相、成分はそれぞれいくつ？ (2×3点)

答え 構成成分数：3、相：2、成分：1 p205 の例題 8.1

③ 1成分系で、2相が共存している場合系の可変度はいくつ？ (6点)

答え  $F=C-P+2=1-2+2=1$  p 206 (1)より

