

問題 1 質量で 50%のエタノールを含む水溶液の密度は  $20^{\circ}\text{C}$  で  $0.91\text{ gcm}^{-3}$  である. この溶液中の水の部分モル体積が  $17.4\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  であることを使ってエタノールの部分モル体積を計算せよ. エタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )の分子量を 46, 水( $\text{H}_2\text{O}$ )の分子量を 18 とする. 例えば, この混合溶液が 100 g, すなわち, エタノールおよび水が 50 g ずつあるとして, 解答せよ. (10 点)

問題 2 相境界はその勾配である  $\frac{dp}{dT}$  を用いて論じることが可能である. 以下の問に答えよ. (35 点)

2.1.  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$  の関係を用いて, 2 相  $\alpha, \beta$  が平衡にある場合に成り立つクラペイロンの式を導け. (15 点)

2.2. 固相, 液相および気相からなる 1 成分系  $p-T$  相図は, 一般的に別紙の図 1 のような関係がある.

ある物質について, 分子量が 60, 標準融点が 200 K, 標準沸点が 300 K であり, 融解, 蒸発エンタルピーがそれぞれ 10, 20  $\text{kJ mol}^{-1}$  である. また, この物質の固相および液相の密度がそれぞれ  $0.9\text{ gcm}^{-3}$ ,  $0.88\text{ gcm}^{-3}$  である. この物質の標準融点および標準沸点における, それぞれ, 固相-液相および液相-気相の相境界の傾き,  $dp/dT$ , を, クラペイロンの式を用いて算出せよ. なお, 標準融点および標準沸点は  $p$  が 1 bar ( $1 \times 10^5\text{ Pa} (=10^5\text{ N m}^{-2})$ ) のときの融点および沸点である. 気体定数は,  $R = 8.3145\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  とする. (固相-液相(10 点), 液相-気相(10 点), 小計 20 点)

問題 3. 別紙の図 2 に, ある温度,  $T$  [K], における, A-B 2 成分系液相について, B 成分のモル分率( $X_B$ )と蒸気圧( $p_B$ )との関係を示した. 以下の設問に答えよ. ただし, 純粋な B の蒸気圧,  $p_B^*$ , は, 0.9 Pa であり, ヘンリー定数,  $K_B$ , は 2.6 Pa である. なお, ラウールの法則は  $X_B=0.93\sim 1.0$  の範囲で成立し, ヘンリーの法則は,  $X_B=0\sim 0.1$  の範囲で成立する. (40 点)

3.1.  $X_B = 0.93$  における, ラウールの標準状態の B 成分の活量,  $a_B^R$ , を計算して解答せよ. (5 点)

3.2.  $X_B = 0.1$  における, ヘンリーの標準状態の B 成分の活量,  $a_B^H$ , を計算して, 解答せよ. (5 点)

3.3. 図 2 より,  $p_B$  の値を読み取り, ラウールの標準状態の B 成分の活量,  $a_B^R$ , を求めて図示せよ. (10 点)

3.4. 図 2 より,  $p_B$  の値を読み取り, ヘンリーの標準状態の B 成分の活量,  $a_B^H$ , を求めて図示せよ. (10 点)

3.5. ヘンリー定数が純粋な場合の蒸気圧と異なるのはなぜか? 分子論的に説明せよ. (10 点)

問題 4. 希薄な溶液では、化学ポテンシャル,  $\mu_i$ , を質量モル濃度,  $b_B[\text{mol kg}^{-1}]$ , で表現する方が便利である. また, この表現を用いて, 水溶液中のイオンの化学ポテンシャル が定義される. 以下の括弧内の(ア), (イ)および(ウ)に熱力学諸量を埋めよ. (各 5 点, 15 点)

別紙の図 3 に示したように, ヘンリーの法則が,  $b^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  まで成立すると仮想した物質を標準状態とする. ヘンリーの法則が成立する理想希薄溶液では, 活量,  $a_B$ , はモル分率,  $X_B$ , の関数として(1)式で定義される.

$$a_B = \frac{p_B}{K_B^m} = \frac{K_B^m X_B}{K_B^m} = \frac{K_B^m \left( \frac{b_B}{b^\circ} \right)}{K_B^m} = \frac{b_B}{b^\circ} \quad (1)$$

したがって, 理想希薄溶液の  $\mu_B^{\text{ideal}}$  は, (2)式で定義される.

$$\mu_B^{\text{ideal}} = \mu_B^\circ + RT \ln a_B = \mu_B^\circ + RT \ln ( \text{ア} ) \quad (2)$$

また, 理想性からずれた希薄溶液に対して, 活量係数,  $\gamma_B$ , を用いると,  $a_B$  は, (3)式で定義される.

$$a_B = \gamma_B X_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\circ} \quad (3)$$

したがって, 理想性からずれた希薄溶液の  $\mu_B$  は, (4)式で定義される.

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \gamma_B \frac{b_B}{b^\circ} = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{b_B}{b^\circ} + RT \ln ( \text{イ} ) \quad (4)$$

(2)式を(4)式に代入すると(5)式が導かれる.

$$\mu_B = \mu_B^{\text{ideal}} + RT \ln ( \text{イ} ) \quad (5)$$

すなわち, ある質量モル濃度,  $b_B$ , のとき, 理想性からずれた希薄溶液の  $\mu_B$  は, 同じ  $b_B$  の理想希薄溶液の  $\mu_B^{\text{ideal}}$  と  $\gamma_B$  の関数となる.

同様にして, 1 価のカチオン  $M^+$  の化学ポテンシャル,  $\mu_+$ , および 1 価のアニオン  $X^-$  の化学ポテンシャル,  $\mu_-$ , が定義される. ただし, カチオンとアニオンに分離する実験的な方法はない. したがって,  $\gamma_+$  および  $\gamma_-$  の幾何平均として, 平均活量係数,  $\gamma_\pm$ , が (6)式に定義される.

$$\gamma_\pm = ( \text{ウ} ) \quad (6)$$

したがって,  $\mu_+$  および  $\mu_-$  (7)および(8)式となる。

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_\pm \quad (7)$$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_\pm \quad (8)$$

別紙

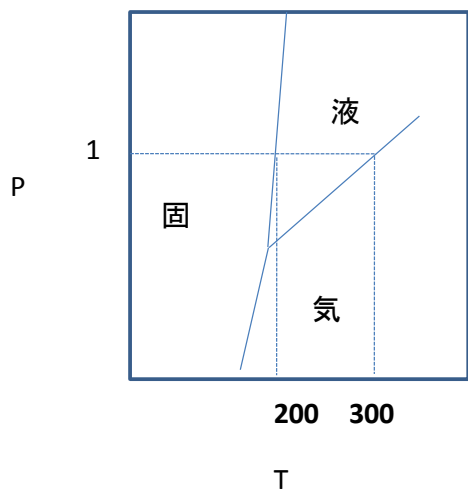


図1 ある物質の相図.

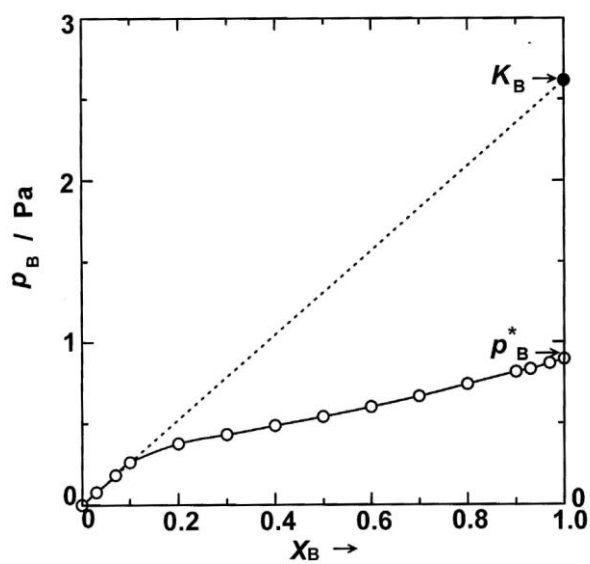


図2 A-B 2成分系液相のB成分の  $p_B$  曲線.

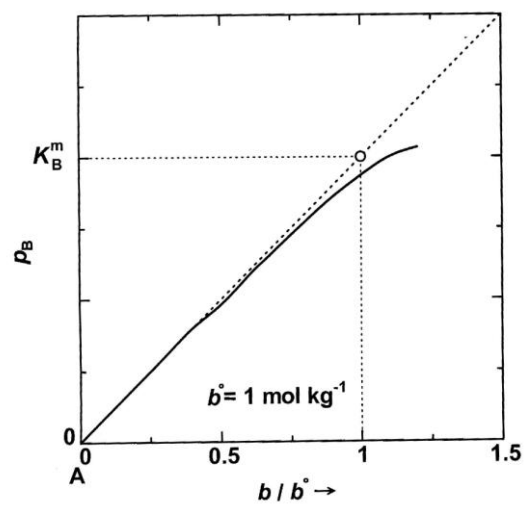


図3 質量モル濃度の標準状態.

## 解答

### 問題 1

混合溶液が 100g あったとすると、水、エタノールとも 50g ずつある。この溶液の体積は  $\frac{100}{0.91} \text{ cm}^3$  である。また、それぞれのモル数は水が  $\frac{50}{18} \text{ mol}$ 、エタノールが  $\frac{50}{46} \text{ mol}$  であり、全体積は部分モル体積を用いて  $V = \frac{50}{18} \times 17.4 + x \times \frac{50}{46} V$  となりこれが上記の  $\frac{100}{0.91} \text{ cm}^3$  と等しい。よって  $x=56.6$  が得られる。

### 問題 2

#### 2.1.

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  $\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}} = \frac{\Delta_{tr} S}{\Delta_{tr} V}$  が得られる。P131(4.6)式 (転移エンタルピーを用いると

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

#### 2.2.

固液境界、気液境界の勾配はそれぞれ、転移エンタルピーの値と転移体積の値を用いて

固液境界

$$\frac{dp}{dT} = \frac{10 \times 10^3}{200 \times \left( \frac{60}{0.88 \times 10^6} - \frac{60}{0.9 \times 10^6} \right)} = 3.3 \times 10^7 \text{ [Pa K}^{-1}\text{]}$$

気液境界

$$\frac{dp}{dT} = \frac{20 \times 10^3}{300 \times \left( \frac{8.3145 \times 300}{1 \times 10^5} - \frac{60}{0.88 \times 10^6} \right)} = 2.677 \times 10^3 \text{ [Pa K}^{-1}\text{]}$$

$\Delta_{\text{vap}} V = V(\text{gas}) - V(\text{liquid}) \cong \frac{RT}{p}$  なので、下記別解も可。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{20 \times 10^3}{300 \times \left( \frac{8.3145 \times 300}{1 \times 10^5} \right)} = 2.669 \times 10^3 \text{ [Pa K}^{-1}\text{]}$$

問題 3

3.1.

ラウールの法則より,

$$\begin{aligned} a_B^R &= (p_B^* \times X_B) / p_B^* \\ &= X_B \\ &= 0.93 \end{aligned}$$

3.2.

ヘンリーの法の則より,

$$\begin{aligned} a_B^H &= (K_B \times X_B) / K_B \\ &= X_B \\ &= 0.1 \end{aligned}$$

3.3, 3.4 右図

問題 1.5.

純粋な場合分子 A の周りの分子はほとんど A のみであるのに対して、溶液が希薄な場合には分子 A の周囲の分子はほとんどが異なる種類の分子が存在しており、純粋な場合とは分子間相互作用が異なるため。

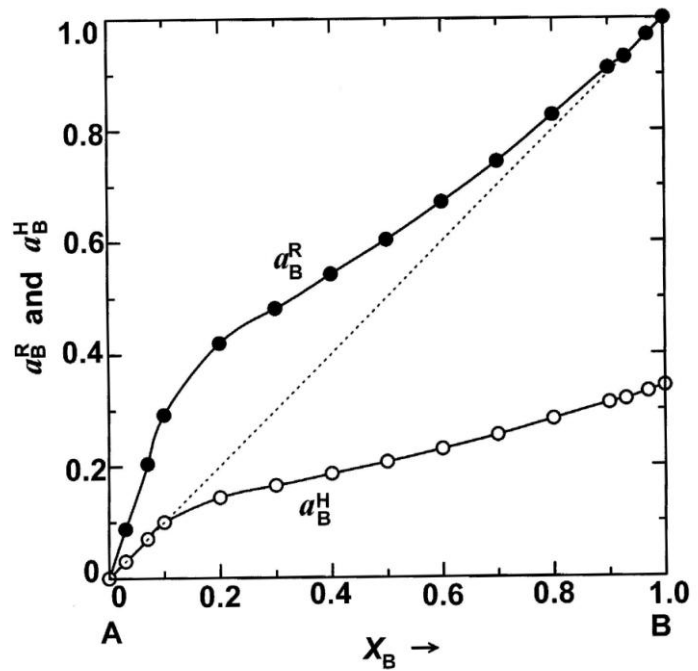


図 A-B 2 成分系液相の活量.

問題 4.

ア  $\frac{b_B}{b^\circ}$

イ  $\gamma_B$

ウ  $(\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$  あるいは、 $\sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$