

問題 1

A-B 2成分からなる溶液と気相の平衡に関する以下の文章を完成せよ。(①, ③, ④および⑤には語句を, ②には記号をいれること) (25点 各(5点))

気相 A の標準状態を $\mu_A^\circ(\text{g})$ とすると, 気相中 A 成分の化学ポテンシャル, $\mu_A(\text{g})$, は式(1)で定義される.

$$\mu_A(\text{g}) = \mu_A^\circ(\text{g}) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) \quad (1)$$

溶液中の A 成分の化学ポテンシャルを $\mu_A(\text{l})$ とする. 平衡では $\mu_A(\text{g})$ と $\mu_A(\text{l})$ が ① _____ ので, 式(2)の関係が成立する.

$$\mu_A(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{g}) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) \quad (2)$$

純粋な液体 A の蒸気圧を p_A^* とすると, 純粋液体の化学ポテンシャル, $\mu_A^\circ(\text{l})$, は式(3)となる.

$$\mu_A^\circ(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{g}) + RT \ln \left(\frac{p_A^*}{p} \right) \quad (3)$$

(2)式から(3)式を引くと, (4)式となる.

$$\mu_A(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{l}) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) \quad (4)$$

A と B の性質がほぼ類似している場合(A と B に相互作用がない, あるいは極めて小さい場合)には, $p_A = X_A p_A^*$ の関係が成立し, 式(4) は式(5)に書き直すことができる.

$$\mu_A(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{l}) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) \quad (5)$$

このような関係を ③ _____ の法則という. また, この関係が成り立たない場合(理想溶液ではない場合, すなわち実在溶液の場合), $\frac{p_A}{p_A^*} = a_A$ を用いる. この a_A を ④ _____ という.

A と B が, 相互作用する実在溶液の希薄な溶質成分 B は, 純粋な B の蒸気圧 p_B^* とは異なる K_B を比例定数とした $p_B = K_B X_B$ の関係が成立する. これを ⑤ _____ の法則という.

問題 2. エタノールのモル分率が 0.1 の水溶液においてエタノールの部分モル体積は $53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 水の部分モル体積は $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である. この溶液の全体積はいくらか? (10点)

問題 3. 298 K の 0.1 mol kg^{-1} ($1 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$) の $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ のイオン強度と平均活量係数, γ_{\pm} , を, デバイーヒュッケルの極限法則に基づき計算せよ. デバイーヒュッケルの極限法則によると, 平均活量係数, γ_{\pm} , の常用対数は, 式(1)で定義される. z_+ および z_- は, カチオンおよびアニオンの価数である. I はイオン強度である. 298 K の水溶液では, $A = 0.509$ である. イオン強度, I , は, 式(2)によって定義される. b は溶質成分の質量モル濃度であり, $b^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ である. (10点)

$$\log \gamma_{\pm} = - \left| z_+ z_- \right| A I^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^\circ} \right) \quad (2)$$

問題 4. H_2O の固相(氷), 液相(水)および気相(水蒸気)の化学ポテンシャルを図 1 に示す. 以下の設問に答えよ. (20 点)

4.1. まず, この図 2 を解答用紙に模写せよ. 次に, H_2O の液相(水)に不揮発性の不純物が希薄に溶解すると H_2O 成分の化学ポテンシャルはどのように変化するか? 破線(.....)によって図中に示せ. (5 点)

4.2. H_2O の固相(氷)の融点は圧力が上がるとどのように変化するか? 固相(氷)と液相(水)の化学ポテンシャルを, 一点鎖線(- · -)によって図中に示せ. またそのように変化するのはなぜか説明せよ. (15 点)

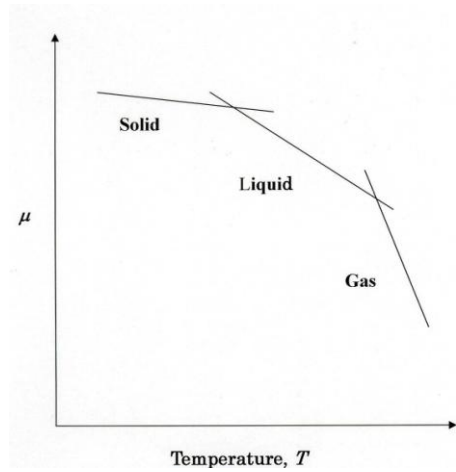


図 1 H_2O の化学ポテンシャルのモデル図.

問題 5. 1000 K おいて, A-B2 成分系理想溶体では, モル分率, X_i , 混合のギブズエネルギー, $\Delta_{\text{mix}}G$, 化学ポテンシャル, μ_i , およびラウールの標準状態の活量, a_i , との間には, 図 2 の関係が成立する. 所定の温度におけるこの関係は式(1)-(3)によって定義される. ここで, A および B 成分の標準状態の化学ポテンシャルを μ_A° および μ_B° とする. 以下の設問に答えよ. 気体定数, R , は $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする. なお, $\ln x = 2.303 \log x$ の関係を用いてよい. (35 点)

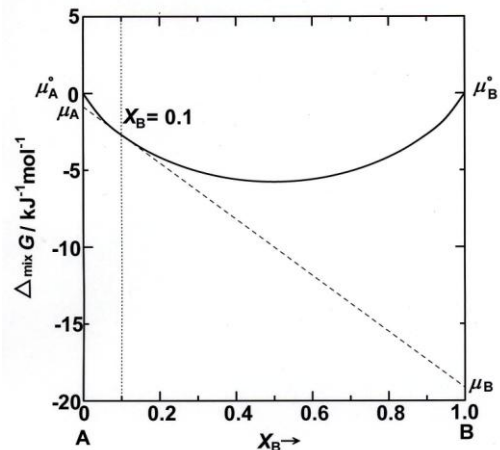


図 2 A-B 2 成分系溶体の混合のギブズエネルギー, $\Delta_{\text{mix}}G$, および化学ポテンシャル.

$$\mu_A - \mu_A^\circ = \Delta_{\text{mix}}G - \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial X_B} X_B = RT \ln X_A \quad (1)$$

$$\mu_B - \mu_B^\circ = \Delta_{\text{mix}}G + \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial X_B} (1 - X_B) = RT \ln X_B \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = RT \left\{ (1 - X_B) \ln (1 - X_B) + X_B \ln X_B \right\} \quad (3)$$

- 5.1. $X_B = 0.1$ における, B 成分について, 溶体中と標準状態との化学ポテンシャルの差, $\mu_B - \mu_B^\circ$, を計算して解答せよ. (10 点)
- 5.2. $X_B = 0.1$ における, a_B を解答せよ. (5 点)
- 5.3. 純粋 B の蒸気圧, p_B^* , が 50 Pa のとき, $X_B = 0.1$ における, B 成分の蒸気圧, p_B , を解答せよ. (5 点)
- 5.4. この理想溶液のヘンリー定数, K_B , を記せ. (5 点)
- 5.5. 式(1)が成立することを証明せよ. (10 点)

問題 1

A-B 2 成分からなる溶液と気相の平衡に関する以下の文章を完成せよ。(①, ③, ④および⑤には語句を, ②には記号をいれること) (25 点 各(5 点))

解答

気相 A の標準状態を $\mu_A^\circ(\text{g})$ とすると, 気相中 A 成分の化学ポテンシャル, $\mu_A(\text{g})$, は式(1)で定義される.

$$\mu_A(\text{g}) = \mu_A^\circ(\text{g}) + RT \ln \left(\frac{P_A}{p} \right) \quad (1)$$

溶液中の A 成分の化学ポテンシャルを $\mu_A(\text{l})$ とする. $\mu_A(\text{g})$ と $\mu_A(\text{l})$ は①等しいとき, 式(2)の関係が成立する.

$$\mu_A(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{g}) + RT \ln \left(\frac{P_A}{p} \right) \quad (2)$$

純粋な液体 A の蒸気圧を p_A^* とすると, 純粋液体の化学ポテンシャル, $\mu_A^\circ(\text{l})$, は式(3)となる.

$$\mu_A^\circ(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{g}) + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{p} \right) \quad (3)$$

(2)式から(3)式を引くと, (4)式となる.

$$\mu_A(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{l}) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right) \quad (4)$$

A と B の性質がほぼ類似している場合には, $p_A = X_A p_A^*$ の関係が成立し, 式(4) は式(5)に書き直すことができる.

$$\mu_A(\text{l}) = \mu_A^\circ(\text{l}) + RT \ln \left(\textcircled{2} X_A \right)$$

このような関係を③ラウールの法則という. また, この関係が成り立たない場合(理想溶液ではない場合, すなわち実在溶液の場合), $\frac{P_A}{P_A^*} = a_A$ を用いる. この a_A を④活量 という.

A と B が、反発相互作用あるいは吸引相互作用する実在溶液の希薄な溶質成分 B は, 純粋な B の蒸気圧 p_B^* とは異なる K_B を比例定数とした $p_B = K_B X_B$ の関係が成立する. これを⑤ヘンリーの法則という.

問題 2. エタノールのモル分率が 0.1 の水溶液においてエタノールの部分モル体積は $53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 水の部分モル体積は $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である. この溶液の全体積はいくらか? (10 点)

解答:

$V = V_{\text{ANA}} + V_{\text{BNB}}$ であるので, A をエタノール, B を水と考えて,
 $V = 53 * 0.1 + 14 * 0.9 = 17.9 \text{ cm}^3$ である。

問題 3. 298 K の 0.1 mol kg^{-1} ($1 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$) の $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ のイオン強度と平均活量係数, γ_{\pm} , を, デバイーヒュッケルの極限法則に基づき計算せよ. デバイーヒュッケルの極限法則によると, 平均活量係数, γ_{\pm} , の常用対数は, 式(1)で定義される. z_+ および z_- は, カチオンおよびアニオンの価数である. I はイオン強度である. 298 K の水溶液では, $A = 0.509$ である. イオン強度, I , は, 式(2)によって定義される. b は溶質成分の質量モル濃度であり, $b^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ である. (10 点)

$$\log \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b}{b^\circ} \right) \quad (2)$$

解答

定義より、イオン強度、 I , は、

$$I = \frac{1}{2} \left\{ (+2)^2 \frac{0.0001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} + (-1)^2 \frac{2 \times 0.0001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} \right\}$$

$$I = 0.0003$$

$$\log \gamma_{\pm} = - | +2 \times (-1) | 0.509 (0.0003)^{\frac{1}{2}}$$

$$= -0.1793$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9602$$

問題 4. H_2O の固相(氷), 液相(水)および気相(水蒸気)の化学ポテンシャルを図 1 に示す. 以下の設問に答えよ. (20 点)

4.1. まず, この図 2 を解答用紙に横写せよ. 次に, H_2O の液相(水)に不揮発性の不純物が希薄に溶解すると H_2O 成分の化学ポテンシャルはどのように変化するか? 破線(.....)によって図中に示せ.

(5 点)

4.2. H_2O の固相(氷)の融点は圧力が上がるとどのように変化するか? 固相(氷)と液相(水)の化学ポテンシャルを, 一点鎖線(— · —)によって図中に示せ. またそのように変化するのとはなぜか説明せよ. (15 点)

化学ポテンシャルの圧力に対する変化は $d\mu/dp = V_m$ であらわされる。水のモル体積は固相のものの方が大きいので、圧力増加の際の化学ポテンシャルの増加は固相のものの方が大きい。このため、液相と固相の化学ポテンシャルの交点である融点は下の図に示すように、ある圧力での融点 1 は融点 2 へすなわち低温側へシフトすることになる。

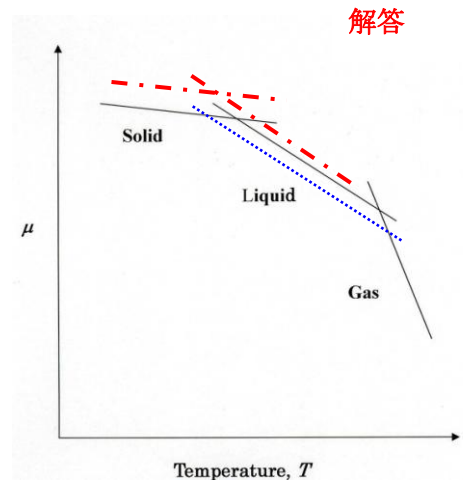
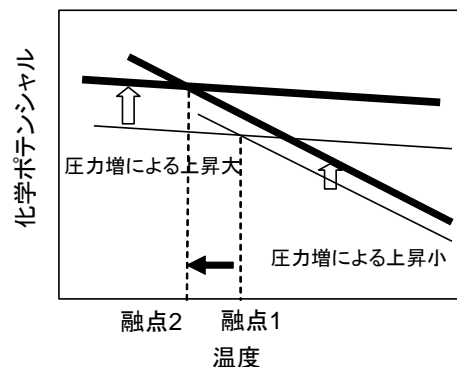


図 1 H_2O の化学ポテンシャルのモデル図.



問題 5. 1000 K おいて, A-B 2 成分系理想溶体では, モル分率, X_i , 混合のギブズエネルギー, $\Delta_{\text{mix}}G$, 化学ポテンシャル, μ_i , およびラウールの標準状態の活量, a_i , との間には, 図 2 の関係が成立する. 所定の温度におけるこの関係は式(1)-(3)によって定義される. ここで, A および B 成分の標準状態の化学ポテンシャルを μ_A° および μ_B° とする. 以下の設問に答えよ. 気体定数, R , は $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする. なお, $\ln x = 2.303 \log x$ の関係を用いてよい. (35 点)

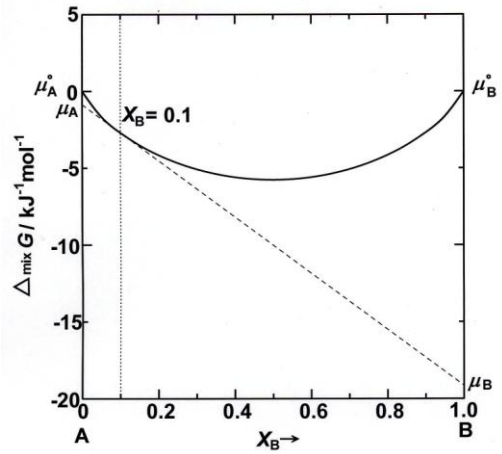


図 2 A-B 2 成分系溶体の混合のギブズエネルギー, $\Delta_{\text{mix}}G$, および化学ポテンシャル.

$$\mu_A - \mu_A^\circ = \Delta_{\text{mix}}G - \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial X_B} X_B = RT \ln X_A \quad (1)$$

$$\mu_B - \mu_B^\circ = \Delta_{\text{mix}}G + \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial X_B} (1 - X_B) = RT \ln X_B \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = RT \left\{ (1 - X_B) \ln (1 - X_B) + X_B \ln X_B \right\} \quad (3)$$

解答

5.1. $X_B = 0.1$ における, B 成分の化学ポテンシャルを:計算して解答せよ. (10 点)

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_B^\circ &= RT \ln X_B \\ &= RT \ln 0.1 \\ &= 2.303 RT \log 0.1 \\ &= 2.303 * 8.3145 * 1000 * (-1) \\ &= -191483 \text{ [J]} \\ &= -19.148 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

5.2. $X_B = 0.1$ における, a_B を解答せよ. (5 点)

一般的に化学ポテンシャルと活量との間には, 次式が成立する.

$$\mu_B - \mu_B^\circ = RT \ln a_B$$

したがって, 式(2) と比較すると, $a_B = X_B$

故に, $a_B = 0.1$

5.3. 純粋 B の蒸気圧, p_B^* , が 50 Pa のとき, $X_B = 0.1$ における, B 成分の蒸気圧, p_B , を解答せよ. (5 点)

$$\begin{aligned} a_B &= \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{p_B}{50} = 0.1 \\ \therefore p_B &= 5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

5.4. この理想溶液のヘンリー一定数を記せ. (5 点)

$$K_B = 50 \text{ Pa}$$

5.5. 式(1)が成立することを証明せよ. (10 点)

$$\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial X_B} = RT \left[(1 - X_B) \ln (1 - X_B) + (1 - X_B) \left\{ (\ln (1 - X_B))' \right\} + X_B \ln X_B + X_B (\ln X_B)' \right]$$

$$\begin{aligned}
&= RT \{(-1) \ln(1 - X_B) + (1 - X_B) \frac{1}{1 - X_B} (-X_B) + \ln X_B + X_B \frac{1}{X_B} (1)\} \\
&= RT \{-\ln(1 - X_B) + \ln X_B\}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial X_B} X_B = RT \{-X_B \ln(1 - X_B) + X_B \ln X_B\}$$

$$\begin{aligned}
\mu_A - \mu_A^\circ &= \Delta_{\text{mix}} G - \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial X_B} X_B \\
&= RT \{(1 - X_B) \ln(1 - X_B) + X_B \ln X_B + X_B \ln(1 - X_B) - X_B \ln X_B\} \\
&= RT \ln(1 - X_B) \\
&= RT \ln X_A \\
\therefore \mu_A - \mu_A^\circ &= RT \ln X_A \quad (\text{証明終わり})
\end{aligned}$$

なお、同様にして、

$$\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial X_B} (1 - X_B) = RT \{-\ln(1 - X_B) + X_B \ln(1 - X_B) + \ln X_B - X_B \ln X_B\}$$

$$\begin{aligned}
\mu_B - \mu_B^\circ &= \Delta_{\text{mix}} G + \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial X_B} (1 - X_B) \\
&= RT \{(1 - X_B) \ln(1 - X_B) + X_B \ln X_B \\
&\quad - \ln(1 - X_B) + X_B \ln(1 - X_B) + \ln X_B - X_B \ln X_B\} \\
&\quad - \ln(1 - X_B) + X_B \ln(1 - X_B) + \ln X_B - X_B \ln X_B\} \\
&= RT \{(\ln(1 - X_B) - X_B \ln(1 - X_B) + X_B \ln X_B \\
&\quad - \ln(1 - X_B) + X_B \ln(1 - X_B) + \ln X_B - X_B \ln X_B)\} \\
&= RT \ln X_B \\
\therefore \mu_B - \mu_B^\circ &= RT \ln X_B
\end{aligned}$$

題意

化学熱力学を物質設計やプロセス設計に使いこなすためには、 $\Delta_{\text{mix}} G$ 、 $\mu_i - \mu_i^\circ$ 、 a_i の互いの関係を幾何学的に理解し、かつ定量的な数値を計算しなければならない。理想溶体に限らず、正則溶体や実在溶体においても、 $\Delta_{\text{mix}} G$ 、 $\mu_i - \mu_i^\circ$ 、 a_i の互いの幾何学的関係と定量的な数値がどうなるのか、理解に努めて欲しい。