

担当 森下政夫 松尾吉晃

気体定数, $R = 8.3145 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$, とし解答せよ.

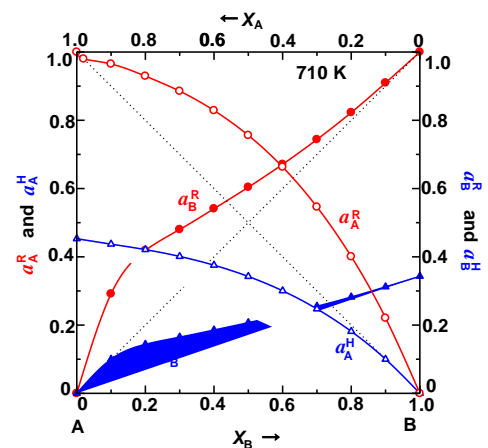
問題 1. 活量の標準状態を説明せよ. (15 点)

問題 1.1. ラウールの標準状態 (5 点)

問題 1.2. ヘンリーの標準状態 (5 点)

問題 1.3. 質量モル濃度の標準状態 (5 点)

問題 2. 部分モル量に関する下記の問題に答えよ. 水とエタノールの分子量はそれぞれ 18 と 46 とせよ. (15 点)

問題 2.1. 2 成分系の混合のギブズエネルギーは $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ で表わされる. また, 熱力学の基本式より $dG = Vdp + SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$ である. これと定温・定圧条件下で組成を無限小量変化させたときの G の変化をもとにギブズ-デュエムの式を導け. (5 点)問題 2.2 エタノール水溶液のエタノールの部分モル体積 V_E と重量モル濃度 b との間には $V_E = 54.67 - 0.73b + 0.085b^2$ の関係がある. ギブズ-デュエムの式を使って水の部分モル体積を導け. (5 点)問題 2.3. エタノールの重量モル濃度が $b = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ の場合, 1 kg のエタノール水溶液の体積を計算せよ. (5 点)問題 3. 図 1 に, A-B 2 成分系融液における A および B 成分のラウールの標準状態の活量, a_A^R と a_B^R , およびヘンリーの標準状態の活量, a_A^H と a_B^H , を示した. 以下の設問に答えよ. (25 点)問題 3.1. $X_B=0.3$ のときの a_B^R を目視して少数点以下 2 位まで読みとり, 回答せよ. (5 点)問題 3.2. 純物質 B の蒸気圧, p_B^* , は, $1.79 \times 10^2 \text{ [Pa]}$ である. $X_B=0.3$ のとき, A-B 2 成分融液中の B 成分の蒸気圧, p_B , を求めよ. (5 点)問題 3.3. $X_B=0.1$ までヘンリーの法則が成立すると仮定する. $X_B=0.1$ のとき, $a_B^H = 0.10$ であり, $p_B = 5.23 \times 10^3 \text{ [Pa]}$ である. B 成分のヘンリー定数, K_B , を求めよ. (25 点)問題 3.4. ラウールの標準状態のとき, B 成分の化学ポテンシャルを a_B^R を用いて記せ. (25 点)問題 3.5. a_B^R が増加すると a_A^R は減少する. あるいは, a_B^H が増加すると a_A^H は減少する. すなわち, A 成分と B 成分の活量が同時に増加あるいは減少することはない. 「何と呼ばれる熱力学関数式」にしたがい, このように増減するのか解答せよ. (5 点)図 1 A-B 2 成分系融液のラウールの標準状態の活量, a^R , およびヘンリーの標準状態の活量, a^H .

問題 4. 液体(液相)–蒸気(気相)の相境界について以下の設問に答えよ. (25 点)

問題 4.1. 液相の化学ポテンシャルには, $d\mu_{l,m} = -S_{l,m}dT + V_{l,m}dp$, 同様に, 気相の化学ポテンシャルには, $d\mu_{g,m} = -S_{g,m}dT + V_{g,m}dp$, の関係が成立する. この関係より, 蒸発エンタルピー, $\Delta_{\text{vap}}H$, および蒸発体積, $\Delta_{\text{vap}}V$, の関数であるクラペイロンの関係を導け. (5 点)

問題 4.2. 気相のモル体積, V_m , は液相のモル体積よりも非常に大きいので, $\Delta_{\text{vap}}V \cong V_{g,m}$ と近似できる. また, 完全気体に近似すると, $V_{g,m} = RT/p$ である. このことから, $\frac{d \ln p}{dT}$ の勾配を与えるクラウジウス–クラペイロンの式, $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$, を導け. (5 点)

問題 4.3. 図 2 に三酸化モリブデン, MoO_3 の蒸気圧, p_{MoO_3} , の対数, $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar})$, と温度, T , との関係を示した. なお, 破線は昇華蒸気圧曲線であり, 実線は蒸発蒸気圧曲線である. 融点(1073 K)における蒸発熱, $\Delta_{\text{vap}}H$, をクラウジウス–クラペイロンの式に基づき求めよ. ただし, 融点(1073 K)における $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar}) = -1.87$ である. また, 1223 K における $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar}) = -0.85$ である. 融点(1073 K)と 1223 K の温度範囲において, $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar})$ は, 温度 T の一次関数として評価できる. すなわち, 微分, $\frac{d \ln p}{dT}$, を差分, $\frac{\Delta \ln p}{\Delta T}$, として評価できることに着目して解答せよ. なお, $\ln p = 2.303 \log p$ である. (5 点)

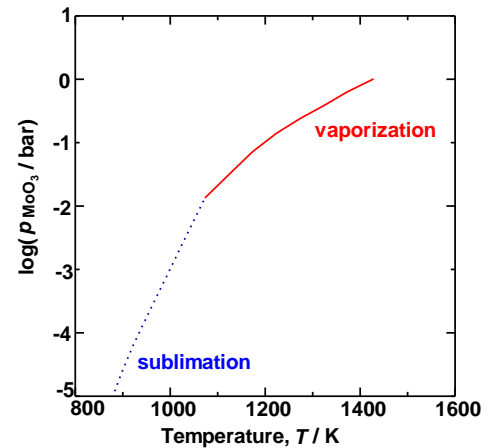


図 2 MoO_3 の蒸発蒸気圧曲線(実線)と昇華蒸気圧曲線(破線).

問題 4.4. 固相–液相線を別紙解答用紙の図中に書き込

領域も記載せよ. ただし, 固相–液相の境界線は非常に急峻な直線として定性的に示せばよい. (5 点)

問題 4.5. MoO_3 の標準沸点を図 2 から読み取り解答せよ. (5 点)

問題 5. 298 K における水溶液中イオンの平均活量係数, γ_{\pm} , について以下の設問に答えよ. ただし, デバイーヒュッケルの極限法則に基づき解答せよ. デバイーヒュッケルの極限法則によると, γ_{\pm} の常用対数, $\log \gamma_{\pm}$, 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.

(25 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 5.1. 濃度 $1 \times 10^{-5} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ の γ_{\pm} (5 点)

問題 5.2. 濃度 $1 \times 10^{-5} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{NaCl}(\text{aq})$ の γ_{\pm} (5 点)

問題 5.3. 理想希薄溶液の γ_{\pm} を記せ. (5 点)

問題 5.4. MgCl_2 と NaCl を比較してどちらの γ_{\pm} の方が, 理想希薄溶液に漸近しているのか答えよ. また, その理由を説明せよ. (5 点)

問題 5.5. 化学ポテンシャルの標準状態を質量モル濃度の標準状態($\mu_{\text{Na}^+}^{\text{m}}$)としたときの Na^+ イオンの化学ポテンシャル(μ_{Na^+})を, γ_{\pm} の関数として式で定義せよ.

(5 点)

気体定数, $R = 8.3145 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$, とし解答せよ.

問題 1. 活量の標準状態を説明せよ. (15 点)

問題 1.1. ラウールの標準状態 (5 点)

(回答)

「溶体中成分 i の純物質の状態を比較基準とする。」

「純物質。」なども可

問題 1.2. ヘンリーの標準状態 (5 点)

(解答)

「ヘンリーの法則が成立する溶体中成分 i の状態が, モル分率, $X_i = 1$, まで成立すると仮想した状態を比較基準とする。」

「モル分率, $X_i = 1$, までヘンリーの法則が成立すると仮想した物質。」なども可

問題 1.3. 質量モル濃度の標準状態 (5 点)

(解答)

「ヘンリーの法則が成立する溶体中成分 i の状態が, 質量モル濃度, $\frac{b_i}{b} / \text{mol kg}^{-1} = 1$, まで成立すると仮想した状態を比較基準とする。」

「質量モル濃度, $\frac{b_i}{b} / \text{mol kg}^{-1} = 1$ までヘンリーの法則が成立すると仮想した物質。」なども可

問題 2. 部分モル量に関する下記の問題に答えよ。水とエタノールの分子量はそれぞれ 18 と 46 とせよ。(15 点)

問題 2.1. 2 成分系の混合のギブズエネルギーは $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ で表わされる。また、熱力学の基本式より $dG = Vdp + SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$ である。これと定温・定圧条件下で組成を無限小量変化させたときの G の変化をもとにギブズ-デュエムの式を導け。(5 点)

問題 2.2 エタノール水溶液のエタノールの部分モル体積 V_E と重量モル濃度 b との間には $V_E = 54.67 - 0.73b + 0.085b^2$ の関係がある。ギブズ-デュエムの式を使って水の部分モル体積を導け。(5 点)

問題 2.3. エタノールの重量モル濃度が $b = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ の場合、1 kg のエタノール水溶液の体積を計算せよ。(5 点)

解答

問題 2.1. 定温・定圧条件下では、 $dG = Vdp + SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$ は $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$ である。また、 $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ の組成を無限小量変化させたときの変化は $dG = dn_A \mu_A + n_A d\mu_A + dn_B \mu_B + n_B d\mu_B$ である。この 2 式より、 $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$ が導かれる。(5 点)

問題 2.2 部分モル体積でもギブズ-デュエムの式が成り立つので、 $n_E dV_E + n_w dV_w = 0$ から

$dV_w = -\frac{n_E}{n_w} dV_E$ が得られる。これから、 V_w^* を水のモル体積 ($18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) とし、

$V_w = V_w^* - \int \frac{n_E}{n_w} dV_E$ を求めればよい。 $\frac{dV_E}{db}$ を b で表すと、上に与えられた式を b で微分すれ

ばよいので、 $\frac{dV_E}{db} = -0.73 + 0.17b$ となる。また、ここで M_w を水のモル質量 (0.018kg/mol)

として、 $b = \frac{n_E}{n_w M_w}$ の関係があるので、 $V_w = V_w^* - M_w \int_0^b (-0.73 + 0.17b) db$ 従って、

$$V_w = 18 - 0.018 \left(\frac{-0.73}{2} b^2 + \frac{0.17}{3} b^3 \right) = 18 + 0.00657b^2 - 0.00102b^3 \text{ となる。}$$

問題 2.3. エタノールの重量モル濃度が $b = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ の場合、1 kg のエタノール水溶液の体積を計算せよ。

$V = n_e V_E + n_w V_w$ なので、これらの値がわかればよい。 $b = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ を代入して、 $V_E = 54.6055$ また、 $V_w = 18.00000647 \approx 18.0000$ また、 $b = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ の時、エタノールは水 1kg に対し

て 4.6g 含まれている。従って水のモル数は $\frac{1000}{18} = 55.5$

これらから、 $V = 54.6055 \times 0.1 + 18.000 \times 55.5 \approx 1004.462 \approx 1004 \text{ cm}^3$ (5 点)

問題 3. 図 1 に、A-B 2 成分系融液における A および B 成分のラウールの標準状態の活量、 a_A^R と a_B^R 、およびヘンリーの標準状態の活量、 a_A^H と a_B^H 、を示した。以下の設問に答えよ。(25 点)

問題 3.1. $X_B = 0.3$ のときの a_B^R を目視して少数点以下 2 位まで読みとり、回答せよ。(5 点)

解答: $a_B^R = 0.48$ (読み取りなので 0.50 などとも正解)

問題 3.2. 純物質 B の蒸気圧、 p_B^* 、は、 1.79×10^{-2} [Pa] である。 $X_B = 0.3$ のとき、A-B 2 成分融液中の B 成分の蒸気圧、 p_B 、を求めよ。(5 点)

$$\begin{aligned} \text{解答: } a_B^R &= \frac{p_B}{p_B^*} \\ p_B &= a_B^R \times p_B^* \\ &= 0.48 \times 1.79 \times 10^{-2} \text{ [Pa]} \\ &= 8.59 \times 10^{-3} \text{ [Pa]} \end{aligned}$$

問題 3.3. $X_B = 0.1$ までヘンリーの法則が成立すると仮定する。 $X_B = 0.1$ のとき、 $a_B^H = 0.10$ であり、 $p_B = 5.23 \times 10^{-3}$ [Pa] である。B 成分のヘンリー一定数、 K_B 、を求めよ。(5 点)

$$\text{解答: } p_B = K_B \times X_B$$

$$\begin{aligned} K_B &= \frac{p_B}{X_B} \\ &= 5.23 \times 10^{-3} / 0.1 \\ &= 5.23 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

問題 3.4. ラウールの標準状態のとき、B 成分の化学ポテンシャルを a_B^R を用いて記せ。(5 点)

$$\text{解答 } \mu_B^R = \mu_B^{\circ R} + RT \ln a_B^R$$

問題 3.5. a_B^R が増加すると a_A^R は減少する。あるいは、 a_B^H が増加すると a_A^H は減少する。すなわち、A 成分と B 成分の活量が同時に増加あるいは減少することはありえ

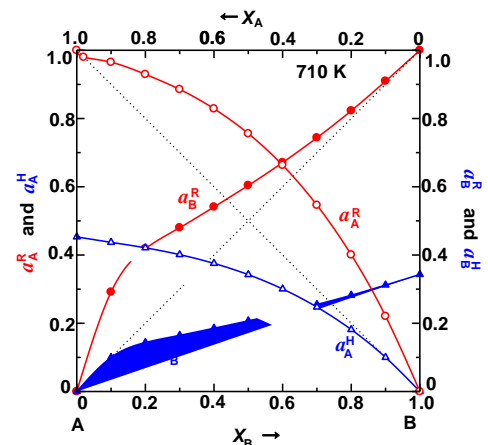


図 1 A-B 2 成分系融液のラウールの標準状態の活量、 a^R 、およびヘンリーの標準状態の活量、 a^H 。

ない。「何と呼ばれる熱力学関数式」にしたがい、このように増減するのか解答せよ。(5点)

解答:

ギブズーデュエムの式

解説:

ギブズーデュエムの式は次式

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

化学ポテンシャルは次式で表すことができる。この表記において、化学ポテンシャルおよび活量の標準状態は、ラウールの標準状態あるいはヘンリーの標準状態におくことができる。

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$$

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

ギブズーデュエムの式に基づくと、A成分の化学ポテンシャルは、B成分の化学ポテンシャルと独立には変化できない。 μ_B が増加すると μ_A は減少しなければならない。活量は化学ポテンシャルの指数関数である。したがって、 a_B^R が増加すると a_A^R は減少する。あるいは、 a_B^H が増加すると a_A^H は減少する。(5点)

問題 4. 液体(液相)–蒸気(気相)の相境界について以下の設問に答えよ。

問題 4.1. 液相の化学ポテンシャルには、 $d\mu_{l,m} = -S_{l,m}dT + V_{l,m}dp$ 、同様にして、気相の化学ポテンシャルには、 $d\mu_{g,m} = -S_{g,m}dT + V_{g,m}dp$ 、の関係が成立する。この関係より、蒸発エンタルピー、 $\Delta_{\text{vap}}H$ 、および蒸発体積、 $\Delta_{\text{vap}}V$ 、の関数であるクラペイロンの関係を導け。(5点)

解答:

$$-S_{l,m}dT + V_{l,m}dp = -S_{g,m}dT + V_{g,m}dp$$

$$(S_{g,m} - S_{l,m})dT = (V_{g,m} - V_{l,m})dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_{g,m} - S_{l,m})}{(V_{g,m} - V_{l,m})}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{\Delta_{\text{vap}}V}$$

$$\text{ここで、} \Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T}$$

したがって、

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

問題 4.2. 気相のモル体積、 V_m 、は液相のモル体積よりも非常に大きいので、 $\Delta_{\text{vap}}V \cong V_{g,m}$ と近似できる。また、完全気体に近似すると、 $V_{g,m} = RT/p$ である。このことから、 $\frac{d \ln p}{dT}$ の勾配を与えるクラウジウス–クラペイロンの式、 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$ 、を導け。(5点)

解答:

クラペイロンの式に、 $\Delta_{\text{vap}}V \cong V_{g,m} = RT/p$ を代入すると、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(RT/p)}$$

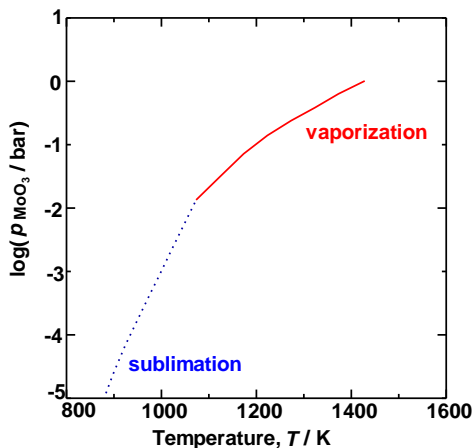
$$\frac{dp}{p} \frac{1}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

$$\text{ここで、} \frac{d \ln p}{dp} = \frac{1}{p}$$

$$\text{したがって, } \frac{dp}{p} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R T^2}$$

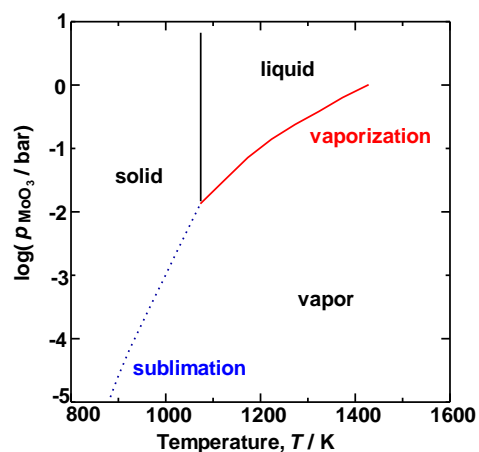
問題 4.3. 図 2 に三酸化モリブデン, MoO_3 の蒸気圧, p_{MoO_3} , の対数, $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar})$, と温度, T , との関係を示した. なお, 破線は昇華蒸気圧曲線であり, 実線は蒸発蒸気圧曲線である. 融点(1073 K)における蒸発熱, $\Delta_{\text{vap}} H$, をクラウジウス-クラペイロンの式に基づき求めよ.

ただし, 融点(1073 K)における $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar}) = -1.87$ である. また, 1223 K における $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar}) = -0.85$ である. 融点(1073 K)と 1223 K の温度範囲において, $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar})$ は, 温度 T の一次関数として評価できる. すなわち, 微分, $\frac{d \ln p}{dT}$, を差分, $\frac{\Delta \ln p}{\Delta T}$, としして評価できることに着目して解答せよ. なお, $\ln p = 2.303 \log p$ である. (5 点)



問題(4.3 および 4.4)

図 2 MoO_3 の蒸発蒸気圧曲線(実線)と昇華蒸気圧曲線(破線).



解答(4.4)

図 2 MoO_3 の相図.

(4.3)解答

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \ln p}{\Delta T} &= \frac{2.303 \times \Delta \log p}{\Delta T} \\ &= \frac{2.303 \times \{-0.85 - (-1.87)\}}{1223 [\text{K}] - 1073 [\text{K}]} \end{aligned}$$

クラウジウス-クラペイロンの式に代入すると,

$$\frac{2.303 \times \{-0.85 - (-1.87)\}}{1223 [\text{K}] - 1073 [\text{K}]} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \times T^2 [\text{K}^2]}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H &= \frac{2.303 \times \{-0.85 - (-1.87)\}}{1223 [\text{K}] - 1073 [\text{K}]} \times 8.3145 [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \times 1073^2 [\text{K}^2] \\ &= +149912 \text{ J mol}^{-1} \\ &= +149.912 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{吸熱反応}) \end{aligned}$$

問題 4.4. 固相-液相線を別紙解答用紙の図中に書き込み, また, 固相, 液相, 気相の

領域も記載せよ。ただし、固相－液相の境界線は非常に急峻な直線として定性的に示せばよい。(5点)

解答 解答の図中に記載

問題 4.5. MoO_3 の標準沸点を図 2 から読み取り解答せよ。(5点)

解答 標準沸点とは、 $p_{\text{MoO}_3} = 1 \text{ bar}$ の温度である。すなわち、 $\log(p_{\text{MoO}_3}/\text{bar}) = 0$ となる温度である。図 2 から読み取ると、 MoO_3 の標準沸点は、1428 K である。読み取りなので、 $\pm 20 \text{ K}$ であれば正解とする。

問題 5. 298 K における水溶液中イオンの平均活量係数、 γ_{\pm} 、について以下の設問に答えよ。ただし、デ바이ーヒュッケルの極限法則に基づき解答せよ。デバイーヒュッケルの極限法則によると、 γ_{\pm} の常用対数、 $\log \gamma_{\pm}$ 、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。

(25点)

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

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

問題 5.1. 濃度 $1 \times 10^{-5} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ の γ_{\pm} (5点)

問題 5.2. 濃度 $1 \times 10^{-5} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{NaCl}(\text{aq})$ の γ_{\pm} (5点)

問題 5.3. 理想希薄溶液の γ_{\pm} を記せ。(5点)

問題 5.4. MgCl_2 と NaCl を比較してどちらの γ_{\pm} の方が、理想希薄溶液に漸近しているのか答えよ。また、その理由を説明せよ。(5点)

問題 5.5. 化学ポテンシャルの標準状態を質量モル濃度の標準状態($\mu_{\text{Na}^+}^{\circ, \text{m}}$)としたときの Na^+ イオンの化学ポテンシャル(μ_{Na^+})を、 γ_{\pm} の関数として式で定義せよ。

(5点)

解答(5.1)

$\text{MgCl}_2(\text{aq})$ 濃度 $1 \times 10^{-5} [\text{mol kg}^{-1}]$ の場合

定義より、イオン強度、 I 、は、

$$I = \frac{1}{2} \left\{ (+2)^2 \frac{0.00001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} + (-1)^2 \frac{2 \times 0.00001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} \right\}$$

$$I = 0.00003$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\pm} &= - | +2 \times (-1) | 0.509 (0.00003)^{\frac{1}{2}} \\ &= -0.005576 \end{aligned}$$

したがって、 $\gamma_{\pm} = 0.987 \cong 0.99$

濃度 $1 \times 10^{-5} [\text{mol kg}^{-1}]$ の希薄溶液であっても理想性から偏倚している。

解答(5.2)

$\text{NaCl}(\text{aq})$ 濃度 $1 \times 10^{-5} [\text{mol kg}^{-1}]$ の場合

定義より、イオン強度, I , は,

$$I = \frac{1}{2} \left\{ (+1)^2 \frac{0.00001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} + (-1)^2 \frac{0.00001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} \right\}$$

$$I = 0.00001$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\pm} &= - \left| +1 \times (-1) \right| 0.509 (0.00001)^{\frac{1}{2}} \\ &= -0.00161 \end{aligned}$$

したがって、 $\gamma_{\pm} = 0.9963 \cong 1$

解答(5.3)

理想希薄溶液では、 $\gamma_{\pm} = 1$

解答(5.4)

NaCl 水溶液は、 $\gamma_{\pm} \cong 1$ であり、漸近して理想希薄溶液として振る舞う。MgCl₂ よ水溶液は、 $\gamma_{\pm} = 0.99$ であり、理想希薄溶液から偏倚する。MgCl(aq)では、2 価の Mg²⁺が、1 価の Cl⁻と強くクーロン相互作用する。その結果、 γ_{\pm} が小さくなる。

解答(5.5)

化学ポテンシャルの標準状態を質量モル濃度の標準状態($\mu_{\text{Na}^+}^{\circ, \text{m}}$)としたときの Na⁺イオンの化学ポテンシャル($\mu_{\text{Na}^+}^{\text{m}}$)を、 γ_{\pm} の関数として式で定義せよ。

$$\mu_{\text{Na}^+}^{\text{m}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\text{m, ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{A})$$

$$\mu_{\text{Na}^+}^{\text{m, ideal}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ, \text{m}} + RT \ln \frac{b_{\text{Na}^+}}{b^{\circ}} \quad (\text{B})$$

(A)式に(B)式を代入すると、

$$\mu_{\text{Na}^+}^{\text{m}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ, \text{m}} + RT \ln \frac{b_{\text{Na}^+}}{b^{\circ}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{C})$$

(解説)なお、(C) - (B) = (A)となる。理想希薄状態とのずれが、 $RT \ln \gamma_{\pm}$ である。