

問題 1. 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 1 の関係が成立する。所定の温度におけるこれらの関係は式(1)-(6)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。 β は相互作用を表す定数である。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。(40 点)

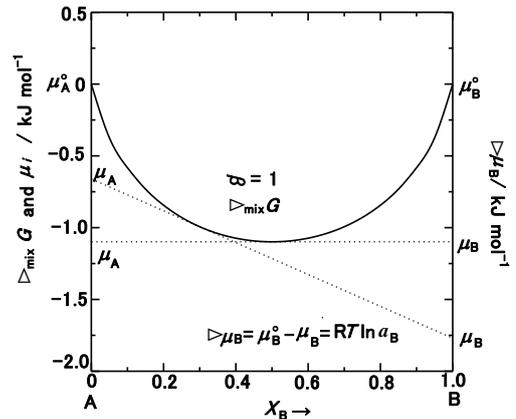


図 1 A-B 2 成分系溶体の混合のギブズエネルギー、 $\Delta_{\text{mix}}G$ 、および A と B 成分の化学ポテンシャル。

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

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

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \{ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + \beta X_A X_B \} \quad (3)$$

$$X_A = 1 - X_B \quad (4)$$

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln a_A \quad (5)$$

$$\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ = RT \ln a_B \quad (6)$$

1.1. (3) 式を(2)式に代入し、(7) 式となることを証明せよ。(5 点)

$$\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ = \Delta_{\text{mix}}G + \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial X_B} (1 - X_B) = RT \ln X_B + RT \beta X_A^2 \quad (7)$$

1.2. (7)式の関係、 $\Delta\mu_B = RT \ln X_B + RT \beta X_A^2$ 、と(6)式の関係、 $\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ = RT \ln a_B$ 、とから、 a_B を、関数式で表せ。(5 点)

1.3 前設問 1.2 の解答に基づき、 $X_B = 0.5$ のときの活量、 a_B 、を求めよ。ただし、 $\beta = 1$ とする。なお、 $\ln 0.5 = 2.303 \log 0.5 = -0.693$ とする。なお、電卓を忘れた履修生は、以下に示す指数関数のマクローリン展開の第 3 項までの近似を用いて解答せよ： $\exp(x) = 1 + x + (1/2)x^2$ 。(5 点)

1.4 前問 1.3 と同様にして、 $\beta = 1$ 、かつ、 $X_B = 0.3$ のとき、 $a_B = 0.490$ であった。純 B の蒸気圧を $1 \times 10^{-3} [\text{bar}]$ とする。この $X_B = 0.3$ のとき、B 成分の蒸気圧はいくらか解答せよ。(5 点)

1.5 A と B の間には、引力か斥力か、どちらの相互作用が働いているか記せ。(5 点)

1.6 ヘンリー定数、 $K_B = 2.5 \times 10^{-3} [\text{bar}]$ である。設問 1.4 で求めた蒸気圧を元にして、 $X_B = 0.3$ のとき、ヘンリーの標準状態の活量、 a_B^H を計算せよ。(5 点)

(問題 1 の続き)

1.7 理想溶体では A—B 間に相互作用がないため、 $\beta=0$ である。したがって、(8)式の関係が成立する。

$$\Delta\mu_B = RT \ln X_B \quad (8)$$

この(8)式に、ギブズ—デュエムの式を適用し、A 成分の化学ポテンシャルが(9)式で定義されることを証明せよ。(10 点)

$$\Delta\mu_A = RT \ln X_A \quad (9)$$

なお、この系のギブズ—デュエムの式の微分形は(10)式で定義される。また、 $\frac{d(\Delta\mu_B)}{dX_B} = RT \frac{1}{X_B}$ なので、積分形は(11)式で定義される。 $\Delta\mu^{\circ}_A = \mu^{\circ}_A - \mu^{\circ}_A = 0$ である。

$$X_A d(\Delta\mu_A) + X_B d(\Delta\mu_B) = 0 \quad (10)$$

$$\Delta\mu_A = - \int_0^{X_B} \left(\frac{X_B}{X_A} \times RT \frac{1}{X_B} \right) dX_B \quad (11)$$

問題 2 固体(固相)—蒸気(気相)の相境界について以下の設問に答えよ。(20 点)

2.1 固相の化学ポテンシャルには、 $d\mu_{s,m} = -S_{s,m} dT + V_{s,m} dp$ 、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、昇華エンタルピー、 $\Delta_{\text{sub}}H$ 、および昇華体積、 $\Delta_{\text{sub}}V$ 、の関数であるクラペイロンの関係を導け。(5 点)

2.2 気相のモル体積、 V_m 、固相のモル体積よりも非常に大きいので、 $V_{\text{sub}} \cong V_{g,m}$ と近似できる。また、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、 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R T^2}$ 、導け。(5 点)

2.3 図 2 に、モリブデン(Mo)の蒸気圧、 p_{Mo} 、対数、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar})$ 、と温度、 T 、との関係を示した。なお、実線は昇華蒸気圧曲線であり、破線は蒸発蒸気圧曲線である。融点(2900 K)における固相から気相への昇華熱、 $\Delta_{\text{sub}}H$ 、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(2900 K)において、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar}) = -3.53$ である。また、2600 K において、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar}) = -4.73$ である。融点(2900 K)と 2600 K の温度範囲において、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar})$ 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)

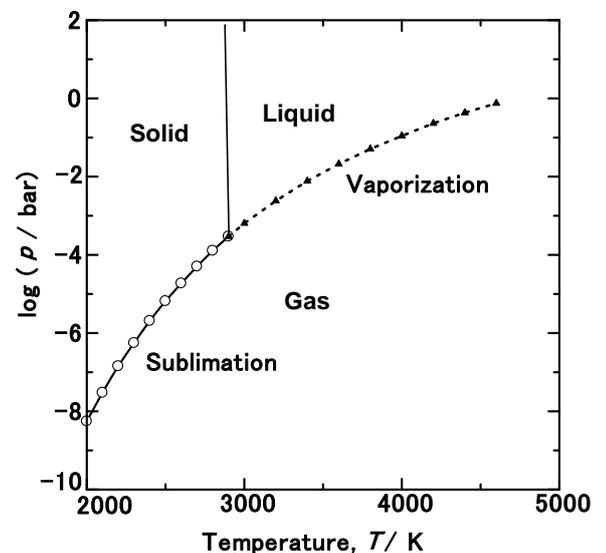


図 2 Mo の相図。

2.4 モリブデンの標準沸点を図 2 から読み取り解答せよ。(5 点)

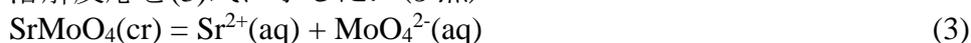
問題3 298 Kにおける水溶液中イオンの平均活量係数, γ_{\pm} , について以下の設問に答えよ. ただし, デバイーヒュッケルの極限法則に基づき解答せよ. デバイーヒュッケルの極限法則によると, γ_{\pm} の常用対数, $\log \gamma_{\pm}$, は, 式(1)で定義される. z_+ および z_- は, カチオンおよびアニオンの価数である. I はイオン強度であり, 298 Kの水溶液では, $A = 0.509$ である. イオン強度, I , は, 式(2)によって定義される. b は溶質成分の質量モル濃度であり, $b^{\circ} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ である. (20点)

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

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

3.1 濃度 $1 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{NaCl}(\text{aq})$ の γ_{\pm} を求めよ. (5点)

3.2 濃度 $1 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{SrMoO}_4(\text{aq})$ の γ_{\pm} を求めよ. なお, この物質の固体から水溶液中イオンへの溶解反応を(3)式に示した. (5点)



3.3 理想希薄溶液の γ_{\pm} を記せ. (5点)

3.4 NaCl と SrMoO_4 と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4 化学ポテンシャルの変化と相変化に関して以下の問いに答えよ. (20点)

4.1 化学ポテンシャルの温度変化 $\frac{du}{dT}$ と圧力変化 $\frac{du}{dP}$ はそれぞれどのようにあらわされるか? ただし, モルエントロピーとモル体積はそれぞれ S_m, V_m とせよ. (4点)

4.2 固体の V_m の方が液体のものよりも大きいとき融点は圧力とともにどのように変化するか? 設問4.1の結果をもとに理由とともに述べよ. (4点)

4.3 温度 T で溶媒 A に溶質 B を含む理想溶液の A 成分の化学ポテンシャル μ_A を気体定数 R とモル分率 x_A を用いてあらわせ. ただし, 純粋な A の化学ポテンシャルを μ_A^* とすること.

(4点)

4.4 不揮発性物質が溶解した理想溶液の沸点が上昇する現象を設問4.1および設問4.3をもとに説明せよ. (4点)

4.5 ある純物質の蒸気圧が 100kPa である. この物質が溶体中の成分としてモル分率が 0.9 のとき, その蒸気圧が 80kPa であった. この成分の活量および活量係数を求めよ. (4点)

問題 1. 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 1 の関係が成立する. 所定の温度におけるこれらの関係は式(1)-(6)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. β は相互作用を表す定数である. 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. (40 点)

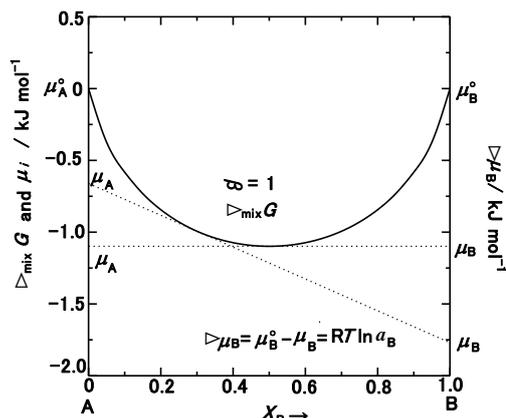


図1 A-B 2成分系溶体の混合のギブズエネルギー, $\Delta_{\text{mix}}G$, および A と B 成分の化学ポテンシャル.

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

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

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \{ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + \beta X_A X_B \} \quad (3)$$

$$X_A = 1 - X_B \quad (4)$$

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln a_A \quad (5)$$

$$\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ = RT \ln a_B \quad (6)$$

1.1. (3) 式を(2)式に代入し, (7) 式となることを証明せよ. (5 点)

$$\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ = \Delta_{\text{mix}}G + \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial X_B} (1 - X_B) = RT \ln X_B + RT \beta X_A^2 \quad (7)$$

解答

$$\begin{aligned} \delta(\Delta_{\text{mix}}G) / \delta X_B &= RT[(1-X_B)' \ln(1-X_B) + (1-X_B)\{\ln(1-X_B)\}'] \\ &\quad + X_B' \ln X_B + X_B(\ln X_B)' \\ &\quad + \beta(1-X_B)' X_B + \beta(1-X_B) X_B'] \\ &= RT[(-1) \ln(1-X_B) + (1-X_B)\{1/(1-X_B)\}(-1)] \\ &\quad + \ln X_B + X_B(1/X_B)(1) \\ &\quad - \beta X_B + \beta(1-X_B)] \\ &= RT \{- \ln(1-X_B) + \ln X_B + \beta(1-2X_B)\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{ \delta(\Delta_{\text{mix}}G) / \delta X_B \} \times (1-X_B) &= RT \{- (1-X_B) \ln(1-X_B) + (1-\beta(1-2X_B)) (1-X_B)\} \\ &= RT \{- \ln(1-X_B) + X_B \ln(1-X_B) \\ &\quad + \ln X_B - X_B \ln X_B \\ &\quad + \beta(1-2X_B) (1-X_B)\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_B &= \Delta_{\text{mix}}G + \{ \delta(\Delta_{\text{mix}}G) / \delta X_B \} \times (1-X_B) \\ &= RT \{ (1-X_B) \ln(1-X_B) + X_B \ln X_B + \beta(1-X_B) X_B \\ &\quad - \ln(1-X_B) + X_B \ln(1-X_B) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \ln X_B - X_B \ln X_B \\
& + \beta(1-2X_B)(1-X_B) \} \\
= RT \{ & \ln(1-X_B) - X_B \ln(1-X_B) + X_B \ln X_B + \beta(1-X_B) X_B \\
& - \ln(1-X_B) + X_B \ln(1-X_B) \\
& + \ln X_B - X_B \ln X_B \\
& + \beta(1-2X_B)(1-X_B) \} \\
= RT \{ & \ln X_B + \beta(1-X_B) X_B + \beta(1-2X_B)(1-X_B) \} \\
= RT \{ & \ln X_B + \beta(1-X_B)^2 \} \\
= RT \{ & \ln X_B + \beta X_A^2 \} \\
= RT \ln X_B + RT \beta X_A^2 \\
\therefore \Delta \mu_B = & RT \ln X_B + RT \beta X_A^2
\end{aligned}$$

1.2. (7)式の関係、 $\Delta \mu_B = RT \ln X_B + RT \beta X_A^2$ 、と(6)式の関係、 $\Delta \mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ = RT \ln a_B$ 、
 とから、 a_B を、関数式で表せ。(5点)

解答

$$\begin{aligned}
RT \ln a_B &= RT \ln X_B + RT \beta X_A^2 \\
\ln a_B &= \ln X_B + \beta X_A^2 \\
\therefore a_B &= \exp(\ln X_B + \beta X_A^2)
\end{aligned}$$

1.3 前設問 1.2 の解答に基づき、 $X_B = 0.5$ のときの活量、 a_B 、を求めよ。ただし、 $\beta = 1$
 とする。なお、 $\ln 0.5 = 2.303 \log 0.5 = -0.693$ とする。なお、電卓を忘れた履修生は、以
 下に示す指数関数のマクローリン展開の第 3 項までの近似を用いて解答せよ： $\exp(x) = 1$
 $+ x + (1/2)x^2$ 。(5点)

解答

$$\begin{aligned}
a_B &= \exp(\ln X_B + \beta X_A^2) \\
&= \exp(\ln 0.5 + (1) \times (0.5)^2) \\
&= \exp(-0.693 + 0.2500) \\
&= \exp(-0.443) \\
&= 0.642
\end{aligned}$$

マクローリン展開して近似した場合

$$\begin{aligned}
a_B &= 1 + (-0.443) + (1/2)(-0.443)^2 \\
&= 1 + (-0.443) + (1/2)(0.196) \\
&= 0.655 \text{ (別解)}
\end{aligned}$$

1.4 前問 1.3 と同様にして、 $\beta = 1$ 、かつ、 $X_B = 0.3$ のとき、 $a_B = 0.490$ であった。純 B
 の蒸気圧を 1×10^{-3} [bar] とする。この $X_B = 0.3$ のとき、B 成分の蒸気圧はいくらか解答せ
 よ。(5点)

解答

$$\begin{aligned}
a_B &= p_B / p_B^\circ \\
p_B &= a_B \times p_B^\circ \\
&= 0.490 \times 1 \times 10^{-3} \text{ [bar]} \\
&= 4.897 \times 10^{-4} \text{ [bar]}
\end{aligned}$$

1.5 A と B の間には、引力か斥力か、どちらの相互作用が働いているか記せ。(5点)

解答

斥力

1.6 ヘンリー定数、 $K_B = 2.5 \times 10^3 [\text{bar}]$ である。設問 1.4 で求めた蒸気圧を元にして、 $X_B = 0.3$ のとき、ヘンリーの標準状態の活量、 a_B^H を計算せよ。(5点)

解答

$$a_B^H = 4.897 \times 10^{-4} [\text{bar}] / 2.5 \times 10^3 [\text{bar}] \\ = 0.191$$

1.7 理想溶体では A—B 間に相互作用がないため、 $\beta = 0$ である。したがって、(8)式の関係が成立する。

$$\Delta\mu_B = RT \ln X_B \quad (8)$$

この(5)式に、ギブズ—デュエムの式を適用し、A成分の化学ポテンシャルが(9)式で定義されることを証明せよ。

$$\Delta\mu_A = RT \ln X_A \quad (9)$$

なお、この系のギブズ—デュエムの式の微分形は(10)式で定義される。また、 $\frac{d(\Delta\mu_B)}{dX_B} = RT \frac{1}{X_B}$ なので、積分形はおよび(11)式で定義される。 $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = 0$ である。(10点)

$$X_A d(\Delta\mu_A) + X_B d(\Delta\mu_B) = 0 \quad (10)$$

$$\Delta\mu_A = - \int_0^{X_B} \left(\frac{X_B}{X_A} \times RT \frac{1}{X_B} \right) dX_B \quad (11)$$

解答

$$\Delta\mu_A = - \int_0^{X_B} \left(\frac{X_B}{X_A} \times RT \frac{1}{X_B} \right) dX_B \\ = - \int_0^{X_B} \left(\frac{RT}{1 - X_B} \right) dX_B \\ = - \left(- \right) \times RT \ln(1 - X_B) \Big|_0^{X_B} \\ = RT \ln(1 - X_B) - RT \ln 1 \\ = RT \ln(1 - X_B)$$

$$\therefore \Delta\mu_A = RT \ln X_A$$

問題 1 の解説

混合のギブズエネルギー、化学ポテンシャル、活量の熱力学諸量は本問題のように相互に結びついている。また、理想溶体における成分の化学ポテンシャルは、本問題で見直したように、ギブズ—デュエムの式が成立する。正則溶体や実在溶体でも成分の化学ポテンシャルはギブズ—デュエムの式が成立するが、その計算はより複雑となる。

問題2 固体(固相)–蒸気(気相)の相境界について以下の設問に答えよ。(20点)

2.2 固相の化学ポテンシャルには、 $d\mu_{s,m} = -S_{s,m} dT + V_{s,m} dp$ ，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、昇華エンタルピー、 $\Delta_{\text{sub}}H$ ，および昇華体積、 $\Delta_{\text{sub}}V$ ，の関数であるクラペイロンの関係を導け。(5点)

解答：

$$\begin{aligned} -S_{s,m} dT + V_{s,m} dp &= -S_{g,m} dT + V_{g,m} dp \\ (S_{g,m} - S_{s,m}) dT &= (V_{g,m} - V_{s,m}) dp \\ dp/dT &= (S_{g,m} - S_{s,m}) / (V_{g,m} - V_{s,m}) \\ dp/dT &= \Delta_{\text{sub}}S / \Delta_{\text{sub}}V \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta_{\text{sub}}S = \Delta_{\text{sub}}H / T$
したがって、

$$dp/dT = \Delta_{\text{sub}}H / (T \Delta_{\text{sub}}V)$$

2.2 気相のモル体積、 V_m ，固相のモル体積よりも非常に大きいので、 $V_{\text{sub}} \cong V_{g,m}$ と近似できる。また、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、 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R T^2}$ ，導け。(5点)

解答：

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

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{T \left(\frac{RT}{p} \right)} \\ \frac{dp}{p} \frac{1}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{したがって、} \quad d \ln p &= \frac{dp}{p} \\ \text{ゆえに、} \quad \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R T^2} \end{aligned}$$

2.5 図2に、モリブデン(Mo)の蒸気圧、 p_{Mo} ，対数、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar})$ ，と温度、 T ，との関係を示した。なお、実線は昇華蒸気圧曲線であり、破線は蒸発蒸気圧曲線である。融点(2900 K)における固相から気相への昇華熱、 $\Delta_{\text{sub}}H$ ，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(2900 K)において、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar}) = -3.53$ である。また、2600 Kにおいて、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar}) = -4.73$ である。融点(2900 K)と2600 Kの温度範囲において、 $\log(p_{\text{Mo}}/\text{bar})$ 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)

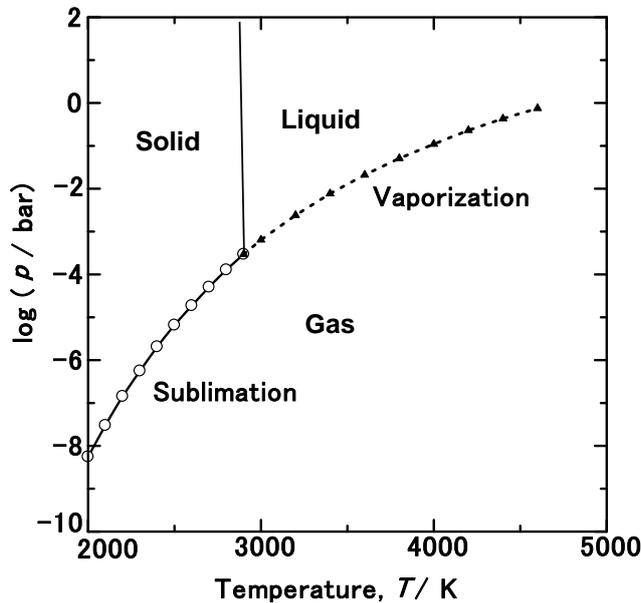


図2 Moの相図.

(2.3) 解答

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \ln p}{\Delta T} &= \frac{2.303 \times \Delta \log p}{\Delta T} \\ &= 2.303 \times \{-3.53 - (-4.73)\} / \{2900[\text{K}] - 2600[\text{K}]\} \end{aligned}$$

クラウジウス-クラペイロンの式に代入すると、

$$2.303 \times \{-3.53 - (-4.73)\} / \{2900[\text{K}] - 2600[\text{K}]\} = \Delta_{\text{sub}}H / \{R[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times T^2[\text{K}^2]\}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sub}}H &= 2.303 \times \{-3.53 - (-4.73)\} / \{2900[\text{K}] - 2600[\text{K}]\} \times 8.3145[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times 2900^2[\text{K}^2] \\ &= 6.4415 \times 10^5 [\text{J mol}^{-1}] \\ &= 644.15 [\text{kJ mol}^{-1}] \quad (5 \text{ 点}) \end{aligned}$$

2.5 図1に基づきモリブデンの標準沸点を解答せよ。(5点)

(2.5 解答) 標準沸点は蒸気圧が 1 bar になる温度である。すなわち、 $\log(1 \text{ bar} / \text{bar}) = \log 1 = 0$ となる問題である。図1より読み取ると、4600 K である。(5点)

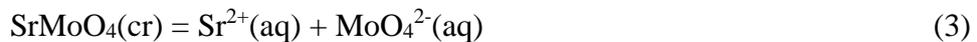
問題3 298 K における水溶液中イオンの平均活量係数, γ_{\pm} , について以下の設問に答えよ。ただし, デバイーヒュッケルの極限法則に基づき解答せよ。デバイーヒュッケルの極限法則によると, γ_{\pm} の常用対数, $\log \gamma_{\pm}$, は, 式(1)で定義される。 z_+ および z_- は, カチオンおよびアニオンの価数である。 I はイオン強度であり, 298 K の水溶液では, $A = 0.509$ である。イオン強度, I , は, 式(2)によって定義される。 b は溶質成分の質量モル濃度であり, $b^{\circ} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ である。(20点)

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

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

3.1 濃度 $1 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{NaCl}(\text{aq})$ の γ_{\pm} を求めよ。(5点)

3.2 濃度 $1 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{SrMoO}_4(\text{aq})$ の γ_{\pm} を求めよ。なお, この物質の固体から水溶液中イオンへの溶解反応を(3)式に示した。(5点)



3.3 理想希薄溶液の γ_{\pm} を記せ。(5点)

3.4 NaCl と SrMoO₄ と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)

解答(3.1)

NaCl(aq) 濃度 1×10^{-4} [mol kg⁻¹]の場合

定義より、イオン強度、 I は、

$$I = (1/2) \{ (+1)^2 \times (0.0001 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]} / 1 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]}) + (-1)^2 \times (0.001 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]} / 1 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]}) \}$$

$$= 0.0001$$

$$\log \gamma_{\pm} = - | +1 \times (-1) | \times 0.509 \times (0.001)^{(1/2)}$$

$$= - 0.00509$$

したがって、 $\gamma_{\pm} = 0.99$

解答(3.2)

SrMoO₄(aq) 濃度 1×10^{-4} [mol kg⁻¹]の場合

定義より、イオン強度、 I は、

$$I = (1/2) \{ (+2)^2 \times (0.0001 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]} / 1 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]}) + (-2)^2 \times (0.0001 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]} / 1 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]}) \}$$

$$= (1/2) (4 \times 0.0001 + 4 \times 0.0001)$$

$$= 0.0004$$

$$\log \gamma_{\pm} = - | +2 \times (-2) | \times 0.509 \times (0.0004)^{(1/2)}$$

$$= - 0.04072$$

したがって、 $\gamma_{\pm} = 0.91$

(3.3) 解答

理想希薄溶液では、 $\gamma_{\pm} = 1$

(3.4) 解答

$\gamma_{\pm} = 0.99$ の NaCl の方が、 $\gamma_{\pm} = 0.91$ の SrMoO₄ よりも、理想希薄溶液に漸近する。SrMoO₄(aq)では、+2 価の Sr²⁺が、-2 価の MoO₄²⁻(aq)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。

問題4 化学ポテンシャルの変化と相変化に関して以下の問いに答えよ。(20点)

4.1 化学ポテンシャルの温度変化 $\frac{d\mu}{dT}$ と圧力変化 $\frac{d\mu}{dP}$ はそれぞれどのようにあらわされるか?

ただし、モルエントロピーとモル体積はそれぞれ S_m , V_m とせよ。(4点)

4.2 固体の V_m の方が液体のものよりも大きいとき融点は圧力ともにどのように変化するか? 設問4.1の結果をもとに理由とともに述べよ。(4点)

4.3 温度 T で溶媒 A が溶質 B を含む理想溶液の A 成分の化学ポテンシャル μ_A を気体定数 R とモル分率 x_A を用いてあらわせ。ただし、純粋な A の化学ポテンシャルを μ_A^* とすること。(4点)

4.6 不揮発性物質が溶解した理想溶液の沸点が上昇する現象を設問4.1 および設問4.3をもとに説明せよ。(4点)

4.7 ある純物質の蒸気圧が 100kPa である。この物質が溶体中の成分としてモル分率が 0.9 のとき、その蒸気圧が 80kPa であった。この成分の活量および活量係数を求めよ。(4点)

解答

$$(4.1) \quad \frac{d\mu}{dT} = -S_m, \quad \frac{d\mu}{dP} = V_m$$

(4.2) μ の圧力増加に伴う増加は固体のほうが大きいので、固体の μ と液体の μ の交点はより低温側にシフトする。従って融点は低下する。

$$(4.3) \quad \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

(4.4) モル分率は 1 よりも小さいので混合溶液の化学ポテンシャルは純粋な場合よりも低下する。一方、気相には A しかないため化学ポテンシャルは変化しない。このため、液相と気相の交点は高温側にシフトするすなわち沸点は上昇する。

$$(4.5) \quad \alpha = 80/100 = 0.8, \quad \gamma = 0.8/0.9 = 0.89$$