

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)

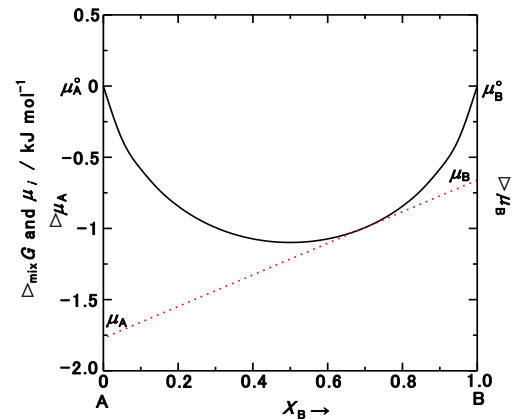


図1 A-B 2成分系溶体の混合のギブズエネルギー, $\Delta_{\text{mix}}G$, および A と B 成分の化学ポテンシャル.

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

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

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

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

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

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

1.1. $\Delta_{\text{mix}}G$ を X_B で微分し, (7)式となることを証明せよ.

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

1.2 前設問の(7)式を(1)式に代入し, (8)式となることを証明せよ. (5点)

$$\Delta\mu_A = RT \ln X_A + RT \beta X_B^2 \quad (8)$$

1.3 (8)式の関係, $\Delta\mu_A = RT \ln X_A + RT \beta X_B^2$, と(5)式の関係, $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln a_A$, とから, a_A を, 関数式で表せ. (5点)

1.4 前問1.3の解答に基づき, $X_A = 0.5$ のときの活量, a_A , 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. 電卓を忘れた履修生は, 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)

1.5 前問1.4と同様にして, $\beta = 1$, かつ, $X_A = 0.3$ のとき, $a_A = 0.490$ であった. 純Aの蒸気圧を 1×10^3 [bar] とする, この $X_A = 0.3$ のとき, A成分の蒸気圧はいくらか解答せよ. (5点)

1.6 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)

1.7 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, (9)式の関係が成立する.

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

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

$$\Delta\mu_B = RT \ln X_B \quad (10)$$

なお, この系のギブズ-デュエムの式の微分形は(11)式で定義される. また,

$$\frac{d(\Delta\mu_A)}{dX_A} = RT \frac{1}{X_A} \quad \text{なので, 積分形は(12)式で定義される.}$$

$$X_A d(\Delta\mu_A) + X_B d(\Delta\mu_B) = 0 \quad (11)$$

$$\Delta\mu_B = -\int_0^{X_A} \left(\frac{X_A}{X_B} \times RT \frac{1}{X_A} \right) dX_A \quad (12)$$

問題2 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。(20点)

2.1 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)

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、 $\Delta_{\text{vap}}V \cong V_{g,m}$ 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、 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$ ，導け。(5点)

2.3 図2に、白金(Pt)の蒸気圧、 p_{Pt} ，の常用対数、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar})$ ，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(2040 K)における液相から気相への蒸発熱、 $\Delta_{\text{vap}}H$ ，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(2040 K)において、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar}) = -6.0$ である。また、2200 Kにおいて、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar}) = -4.89$ である。融点(2040 K)と2200 Kの温度範囲において、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar})$ 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)

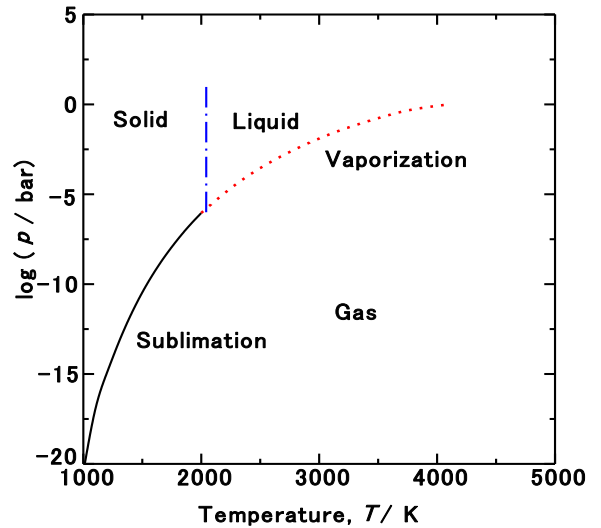


図2 Ptの相図。

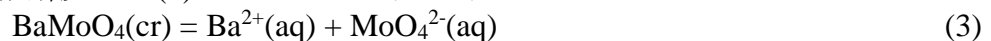
2.4 白金の標準沸点を図2から読み取り解答せよ。(5点)

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。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 $2.64 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{BaMoO}_4(\text{aq})$ 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。(10点)



3.2 理想希薄溶液の γ_{\pm} を記せ。(5点)

3.3 $\text{BaMoO}_4(\text{aq})$ の γ_{\pm} を理想希薄溶液の γ_{\pm} と比較し、 $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ と $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ の間にはどのような相互作用が働いているのか論じよ。(5点)

問題4 298 KにおけるA–B 2成分系溶液において以下の設問に答えよ。ただし、純粋Bの蒸気圧を400 Torr、成分Bのヘンリー定数を1500 Torrとする。(20点)

4.1 Bのモル分率が0.95のとき、ラウールの法則が成立するとする。成分Bの蒸気圧はいくらになるか?(5点)

4.2 成分Bのモル分率が0.2のとき、成分Bの蒸気圧を測定したところ300 Torrであった。このときの成分Bのラウールの標準状態の活量と活量係数を求めよ。(5点)

4.3 成分Bのモル分率が0.05のときこの溶液が理想希薄溶液であるとするとBの蒸気圧はいくらになるか?(5点)

4.4 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。(5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)

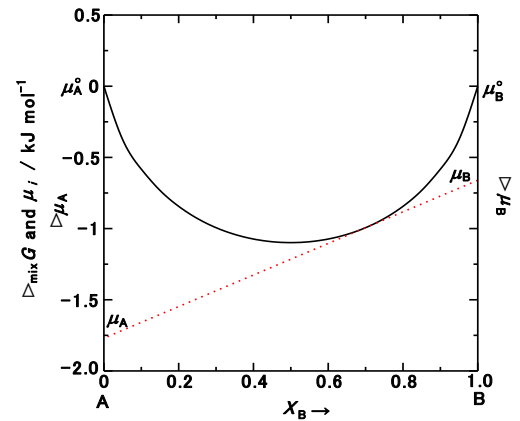


図1 A-B 2成分系溶体の混合のギブズエネルギー, $\Delta_{\text{mix}}G$, および A と B 成分の化学ポテンシャル.

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

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

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

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

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

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

1.2. $\Delta_{\text{mix}}G$ を X_B で微分し, (7)式となることを証明せよ.

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

解答

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

1.2 前設問の(7)式を(1)式に代入し, (8)式となることを証明せよ。(5点)

$$\Delta\mu_A = RT \ln X_A + RT \beta X_B^2 \quad (8)$$

解答

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

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

$$\therefore \Delta\mu_A = RT \ln X_A + RT\beta X_B^2$$

1.3 (8)式の関係, $\Delta\mu_A = RT \ln X_A + RT\beta X_B^2$, と(5)式の関係, $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln a_A$, とから, a_A を, 関数式で表せ. (5点)

解答

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

1.4 前設問 1.3 の解答に基づき, $X_A = 0.5$ のときの活量, a_A , 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

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

マクローリン展開して近似した場合

$$\begin{aligned} a_A &= 1 + (-0.443) + (1/2)(-0.443)^2 \\ &= 1 + (-1.443) + (1/2)(0.196) \\ &= 0.655 \text{ (別解)} \end{aligned}$$

1.5 前問 1.4 と同様にして, $\beta = 1$, かつ, $X_A = 0.3$ のとき, $a_A = 0.490$ であった. 純 A の蒸気圧を 1×10^{-3} [bar] とする, この $X_A = 0.3$ のとき, A 成分の蒸気圧はいくらか解答せよ. (5点)

解答

$$\begin{aligned} a_A &= p_A / p_A^* \\ p_A &= a_A \times p_A^* \\ &= 0.490 \times 1 \times 10^{-3} [\text{bar}] \\ &= 4.897 \times 10^{-4} [\text{bar}] \end{aligned}$$

1.6 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

1.7 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, (9)式の関係が成立する.

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

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

$$\Delta\mu_B = RT \ln X_B \quad (10)$$

なお, この系のギブズーデュエムの式の微分形は(11)式で定義される. また,

$\frac{d(\Delta\mu_A)}{dX_A} = RT \frac{1}{X_A}$ なので, 積分形は(12)式で定義される.

$$X_A d(\Delta\mu_A) + X_B d(\Delta\mu_B) = 0 \quad (11)$$

$$\Delta\mu_B = - \int_0^{X_A} \left(\frac{X_A}{X_B} \times RT \frac{1}{X_A} \right) dX_A \quad (12)$$

解答

$$\begin{aligned}
\Delta\mu_B &= -\int_0^{X_A} \left(\frac{X_A}{X_B} \times RT \frac{1}{X_A} \right) dX_A \\
&= -\int_0^{X_A} \left(\frac{RT}{1-X_A} \right) dX_A \\
&= -\left[(-1) \times RT \ln(1-X_A) \right]_0^{X_A} \\
&= RT \ln(1-X_A) - RT \ln 1 \\
&= RT \ln(1-X_A) \\
\therefore \Delta\mu_B &= RT \ln X_B
\end{aligned}$$

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 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。(20点)

2.1 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)

2.2 気相のモル体積、 $V_{g,m}$ 、固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、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、 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$ 、導け。(5点)

2.3 図2に、白金(Pt)の蒸気圧、 p_{Pt} 、の常用対数、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar})$ 、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(2040 K)における液相から気相への蒸発熱、 $\Delta_{\text{vap}}H$ 、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(2040 K)において、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar}) = -6.0$ である。また、2200 Kにおいて、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar}) = -4.89$ である。融点(2040 K)と2200 Kの温度範囲において、 $\log(p_{\text{Pt}}/\text{bar})$ 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)

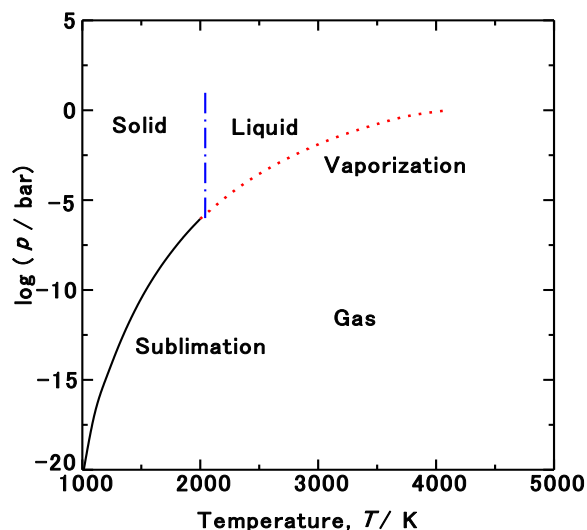


図2 Ptの相図。

解答 552.8 [kJ]

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta \ln p}{\Delta T} &= \frac{2.303 \times \Delta \log p}{\Delta T} \\
&= 2.303 \times \{ -6.0 - (-4.89) \} / \{ 2040[\text{K}] - 2200[\text{K}] \}
\end{aligned}$$

解答 2.1

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

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

したがって、

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

解答 2.2

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

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

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

したがって、 $d \ln p = \frac{dp}{p}$

ゆえに、 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$

解答 2.3

552.8 [kJ]

クラウジウス-クラペイロンの式に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \ln p}{\Delta T} &= \frac{2.303 \times \Delta \log p}{\Delta T} \\ &= 2.303 \times \{-6.0 - (-4.89)\} / \{2040[\text{K}] - 2200[\text{K}]\} \end{aligned}$$

$$2.303 \times \{-6.0 - (-4.89)\} / \{2040[\text{K}] - 2200[\text{K}]\} = \Delta_{\text{vap}}H / \{R[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times T^2[\text{K}^2]\}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}H &= 2.303 \times \{-6.0 - (-4.89)\} / \{2040[\text{K}] - 2200[\text{K}]\} \times 8.3145[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times 2040^2[\text{K}^2] \\ &= 552.8 [\text{kJ mol}^{-1}] \quad (5 \text{ 点}) \end{aligned}$$

2.4 白金の標準沸点を図 2 から読み取り解答せよ。(5 点)

解答 2.4 4100 K

解説 問題2

出典: Jones, H. Z., Langmuir, I., Mackay, M. J., The Rates of Evaporation and the Vapor Pressure of Tungsten, Molybdenum, Platinum, Nickel, Iron, Copper and Silver, *Phys. Rev.*, **30**, (1927), 201-214.

ラングミュア(Langmuir, I.)は、広範な界面科学の研究によって、1932年ノーベル化学賞を受賞した。ノーベル賞受賞業績中の論文よりPtの蒸気圧測定データを抜粋し、本中間試験を作成した。

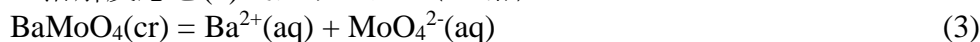
問題3 298 Kにおける水溶液中イオンの平均活量係数, γ_{\pm} ,について以下の設問に答えよ。デ바이-ヒュッケルの極限法則によると, γ_{\pm} の常用対数, $\log \gamma_{\pm}$,は,式(1)で定義される。 z_+ および z_- は,カチオンおよびアニオンの価数である。 I はイオン強度であり,298 Kの水溶液では, $A = 0.509$ である。イオン強度, I ,は,式(2)によって定義される。 b は溶質成分の質量モル濃度であり, $b^{\circ} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ である。(20 点)

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

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

3.1 濃度 $2.64 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}]$ の $\text{BaMoO}_4(\text{aq})$ 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。(10点)



解答 3.1

$\text{BaMoO}_4(\text{aq})$ 濃度 $2.64 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}]$ の場合、定義より、イオン強度、 I 、は、

$$\begin{aligned} I &= (1/2) \{ (+2)^2 \times (2.64 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}] / 1 [\text{mol kg}^{-1}]) \\ &\quad + (-2)^2 \times (2.64 \times 10^{-4} [\text{mol kg}^{-1}] / 1 [\text{mol kg}^{-1}]) \} \\ &= (1/2) (4 \times 2.64 \times 10^{-4} + 4 \times 2.64 \times 10^{-4}) \\ &= 0.001056 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\pm} &= - | +2 \times (-2) | \times 0.509 \times (0.001056)^{(1/2)} \\ &= - 0.066 \end{aligned}$$

したがって、 $\gamma_{\pm} = 0.86$

3.2 理想希薄溶液の γ_{\pm} を記せ。(5点)

解答 3.2 1

3.3 $\text{BaMoO}_4(\text{aq})$ の γ_{\pm} を理想希薄溶液の γ_{\pm} と比較し、 $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ と $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ の間にはどのような相互作用が働いているのか論じよ。(5点)

解答 3.3

プラス2価の $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ と マイナス2価の $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ が引き合う相互作用。

問題4 298 KにおけるA-B 2成分系溶液において以下の設問に答えよ。ただし、純粋Bの蒸気圧を400 Torr、成分Bのヘンリー定数を1500 Torrとする。(20点)

4.1 Bのモル分率が0.95のとき、ラウールの法則が成立するとする。成分Bの蒸気圧はいくらになるか?(5点)

4.2 成分Bのモル分率が0.2のとき、成分Bの蒸気圧を測定したところ300 Torrであった。このときの成分Bのラウールの標準状態の活量と活量係数を求めよ。(5点)

4.3 成分Bのモル分率が0.05のときこの溶液が理想希薄溶液であるとするとBの蒸気圧はいくらになるか?(5点)

4.4 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。(5点)

解答

解答 4.1 $P = P_A^* x_A$ より $P = 400 \times 0.95 = 380$ Torr

解答 4.2 活量は $a_B = P_B / P_B^*$ であるので、 $300 / 400 = 0.75$ 。

活量係数は $a_B = \gamma x_B$ より $0.75 / 0.2 = 3.75$

解答 4.3 $P = K x_B$ $0.05 \times 1500 = 75$ Torr

解答 4.4 純粋な場合には対象となる分子の周囲は同種の分子ばかりであるの対して、理想希薄溶液中では対象となる分子の周囲には異種の分子ばかりになるため相互作用に相違が生じる。