

## 平成22年度物理化学Ⅱ中間試験問題と模範解答

担当 森下政夫 松尾吉晃

問題1. 表1に、710 Kにおける、A-B 2成分系融液について、AおよびBのモル分率( $X$ )と蒸気圧( $p$ )との関係を示した。Aのヘンリー定数、 $K_A$ 、は $1.52 \times 10^2 \text{ Pa}$ であり、Bのヘンリー定数、 $K_B$ 、は $5.23 \times 10^2 \text{ Pa}$ と近似する。また、Aについて、ラウールの標準状態\*脚注1の活量、 $a_A^R$ 、およびヘンリーの標準状態\*脚注2の活量、 $a_A^H$ 、を求めると表中の値となった。このデータに基づき以下の設問に答えよ。(50点)

\*脚注1:純物質が標準状態。

\*脚注2:ヘンリーの法則が成立する希薄状態の原子だけを単位濃度( $X=1$ )まで集めてつくった仮想的純物質が標準状態。

表1 710 KにおけるA-B 2成分系融液のAおよびBのモル分率( $X$ )と蒸気圧( $p$ )との関係。

$X_A$	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
$X_B$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$p_A / 10 \text{ Pa}$	6.87	6.62	6.38	6.08	5.69	5.19	4.55	3.75	2.75	1.52	0
$p_B / 10^{-3} \text{ Pa}$	0	5.23	7.52	8.62	9.71	10.8	12.0	13.3	14.8	16.3	17.9
$a_A^R$	1	0.964	0.929	0.886	0.829	0.756	0.662	0.546	0.401	0.221	0
$a_A^H$	0.453	0.437	0.421	0.401	0.376	0.342	0.300	0.248	0.182	0.100	0
$a_B^R$	0	0.292	0.419	0.480	0.541	0.602	0.669	0.741	0.825	0.909	1
$a_B^H$	0	0.100	0.144	0.165	0.186	0.207	0.229	0.254	0.283	0.312	0.342

- 1.1. ラウールの標準状態のBの活量、 $a_B^R$ 、を求めて図示せよ。(15点)
- 1.2. ヘンリーの標準状態のBの活量、 $a_B^H$ 、を求めて図示せよ。(15点)
- 1.3. A原子とB原子には引力と斥力のどちらが働いているのか説明せよ、また、簡単にその理由を説明せよ。よ。(10点)

(解答) 斥力(5点)。A原子とB原子の組成以上に、 $a_{zn}^R$ および $a_{sn}^R$ は大きい。したがって、組成以上に蒸発し易く斥力がはたらいている。(5点)

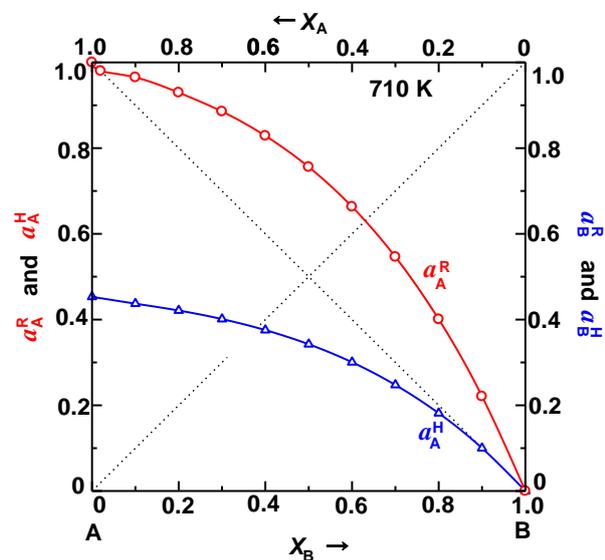


図1 A-B 2成分系融液の $a_A^R$ および $a_A^H$ 。

1.4.  $X_B=0.3$  のときの混合のギブズエネルギー,  $\Delta_{\text{mix}}G$ , を求めよ. ただし, 気体定数,  $R$ , を  $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする. なお, 近似として  $\ln(0.886) \doteq -0.121$ , および  $\ln(0.480) \doteq -0.734$ , を用いてもよい. (10 点)

(解答)

混合前のギブズエネルギーは

$$G_i = X_A \mu_A^\circ + X_B \mu_B^\circ$$

混合後のギブズエネルギー

$$G_f = X_A \mu_A + X_B \mu_B$$

したがって、

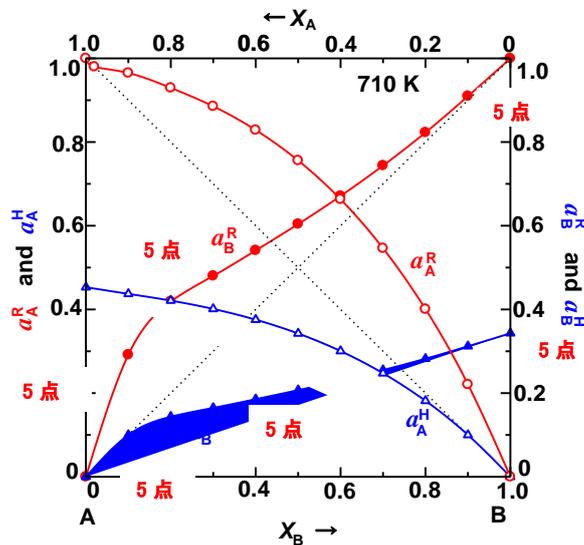
$$\Delta_{\text{mix}}G = G_f - G_i$$

$$= X_A(\mu_A - \mu_A^\circ) + X_B(\mu_B - \mu_B^\circ)$$

$$= X_A RT \ln a_A + X_B RT \ln a_B$$

$$= 0.7 \times 8.3145 \times 710 \times (-0.121) + 0.3 \times 8.3145 \times 710 \times (-0.734)$$

$$= -1799.90 \text{ J mol}^{-1} \text{ (-1.800 kJ mol}^{-1}) \text{ (10 点)}$$



(解答 1.1)(解答 1.2) A-B 2 成分系融液の  $a_B^R$  および  $a_B^H$ .

問題 2. 純物質の化学ポテンシャルとモルエントロピー及びモル体積との間にはそれぞれ

それぞれ  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$ 、 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$  の関係がある。この時次の間に答えよ。(35 点)

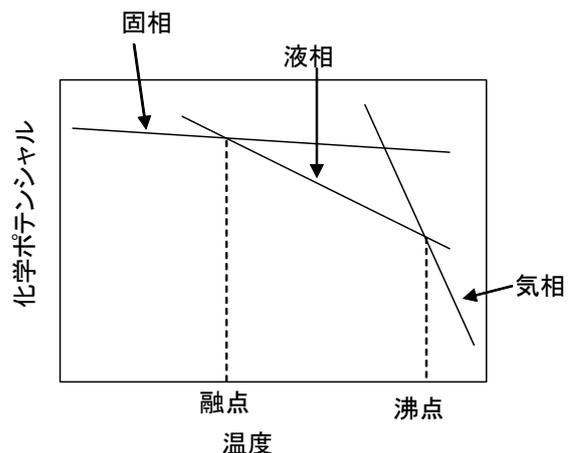
① 一定圧力下での温度と化学ポテンシャルの関係を固相、液相、気相のものについて図示せよ。

(15 点)

② 図中に融点及び沸点を記入せよ。(10 点)

(解答)

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$  なので化学ポテンシャルは温度とともに減少する。また、モルエントロピーは固、液、気相の順に大きくなるので傾きはこの順に負に大きくなる。従って右図のようになる。融点、沸点は直線の交点 (化学ポテンシャルが小さい方が安定)

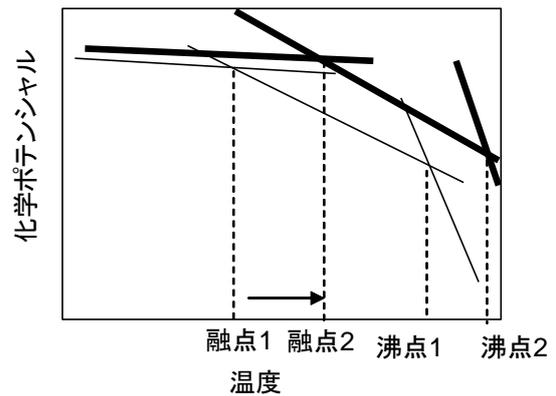


③圧力が変化した場合融点及び沸点はどのように変化するか？ $V_m(l) > V_m(s)$  の場合について述べよ。

(10点)

(解答)

$V_m(l) > V_m(s)$  の場合には圧力増加による化学ポテンシャルの上昇は液相の場合の方が大きくなる。従って、液相の化学ポテンシャルの増加が大きく、図より融点は高くなる。気体のモル体積はさらに大きいので沸点も上昇する。



問題 3. 次の語句を簡単に説明せよ。(15点)

(3.1.) 蒸気圧 (解答) 液体と平衡にある蒸気の圧力。(5点)

(3.2.) 昇華蒸気圧 (解答) 固体と平衡にある蒸気の圧力。(5点)

(3.3.) 沸騰温度(沸点) (解答) 液体の蒸気圧が外圧と等しくなる温度。(5点)