

1.7/2014 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名 女子 一名

計二名

質問内容

1. 前回の続きで、院入試の英語問題の訳をみてほしい。
2. (a) van der Waals 式についてMaxwellの等面積の関係の証明および、(b) 希薄溶液について成り立つラウールとヘンリーの法則の関係を説明してほしい。

回答内容

1. 溶液中の分子間力について記述した文章で、全文の逐語訳を見ながら、双極子—双極子相互作用、双極子—誘起双極子相互作用などのキーワードについて簡単に説明した。

2.

(a) 証明の仕方はいろいろあるが、2通りの方法について図1, 2を見せながら説明した。

(1) 定温過程における *Gibbs* の自由エネルギーの変化は式(1)で与えられる。

$$dG = VdP \quad (1)$$

通常用いられる $P-V$ 図では式(1)の積分は実行しにくいので、縦軸と横軸を入れ替えた下の $V-P$ 図を用いて液化が始まる点 a からすべて液体になった点 c まで、2つの経路について積分すればよい。

$$\int_g^l dG = \int_a^b VdP \quad (2)$$

$$G^l - G^g = 0 = \int_a^b VdP + \int_b^c VdP \quad (3)$$

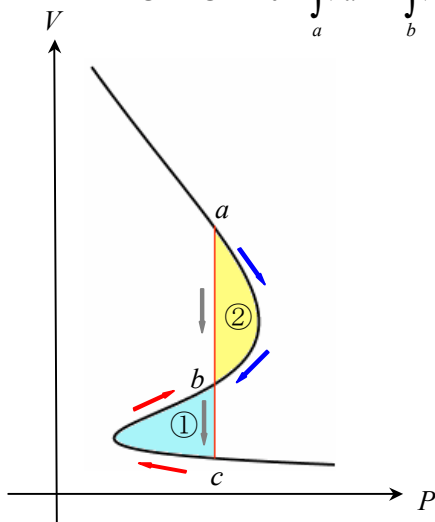


図1 液化直線付近の拡大 $V-P$ 図

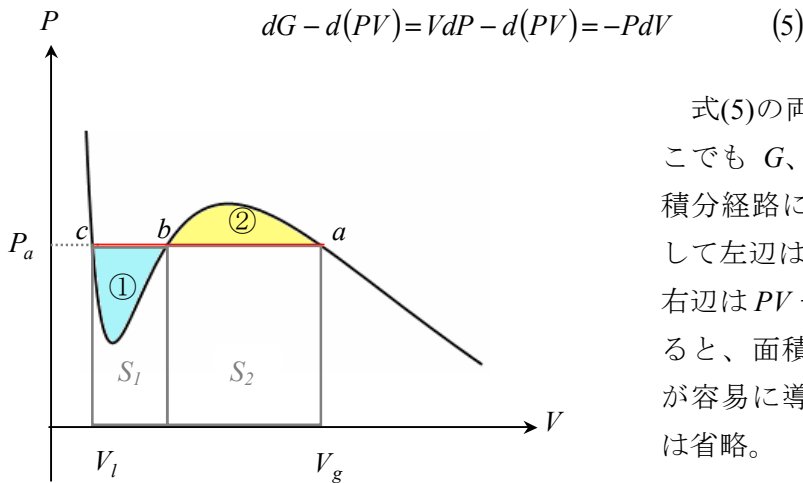
ここで扱う液化は平衡過程なので自由エネルギーの変化はない。したがって式(3)の左辺はゼロになるので、式(4)の関係が得られる。

$$\int_a^b VdP = -\int_b^c VdP \quad (4)$$

式(4)が成り立つということは、液化直線と P - V 曲線ではさまれた2つの領域①と②の面積が等しくなければならないことを示している。つまり *Maxwell* の規則を表わしている。

(2) 通常の P - V 図を用いて積分を行うために変数を P から V に変える。

Gibbs の自由エネルギー変化 dG から $d(PV)$ を減じ、変数を P から V に変えると式(5)が得られる。



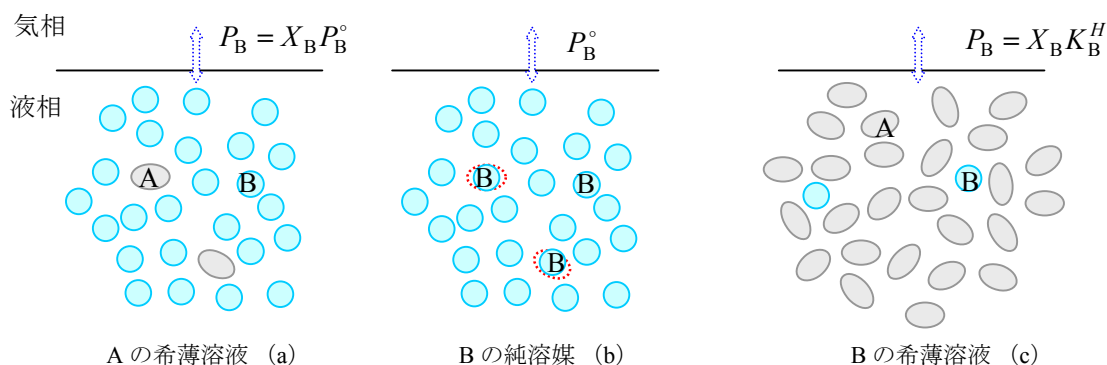
式(5)の両辺を積分するが、ここでも G 、 PV は状態量なので、積分経路に拠らないことに注意して左辺は液化直線 ac に沿って、右辺は PV -曲線に沿って積分すると、面積①、②が等しいことが容易に導かれる。計算の詳細は省略。

図2 液化直線付近の拡大 P - V 図

(b) 式の取り扱いが得意ではなさそうな学生なので、(1)A、B に成分からなる理想溶液について、それぞれのモル分率と成分蒸気圧、全蒸気圧の関係およびそれを表す図を完全にマスターしておくこと、(2) A-B 間の分子間力が A-A、B-B 間の分子間力と異なるとき、モル分率と成分蒸気圧にはどのような変化がみられるのかを、まず定性的（模式的）に理解することが大切、と回答。(2)については以下のような説明をした。

A の希薄溶液の溶存状態を模式的に示すと、図の(a)のように表わせる。図(a)の A の希薄溶液では、ほとんどの B 分子の周りは B 分子だけなので、B が気体になる傾向は、図(b)の B の純溶媒と比べて、B の数が減った分に比例して、つまりモル分率に比例して小さくな

ると考えられる。すなわち、*Raoult* の法則が成り立つ。一方、A の濃度が高い領域では、B については希薄溶液になっていて、図(c)に示すように、B 分子の周りにはほとんど A 分子になっている。B が気体になる傾向は B の数(モル分率)に比例するが、気体になり易さは A - B 間の相互作用の性質に大きく左右され、図(a)や(b)の場合とは明らかに異なる。



A に取り囲まれた B 分子の気体になり易さを K_B^H (このような B 分子 1 モルを仮想的に考え、その蒸気圧に等しいと考えてもよい) であらわすと、B の希薄溶液について B の分圧は B のモル分率を用いて $X_B K_B^H$ で与えられると考えられる。つまり、*Henry* の法則 $P_B = X_B K_B^H$ (K_B^H は *Henry* 定数) が成り立つ。結論として、A の希薄溶液では A については *Henry* の法則が、B については *Raoult* の法則が成り立つことが図より定性的に理解できる、と説明。

Gibbs-Duhem の関係式から、成分 A、B それぞれの化学ポテンシャル(蒸気圧)の一方がわかれば他方が求められるが、上で述べた溶存状態のイメージをもって式を誘導すればよい。自分でやってみて、できなければまた来るようにいった。

1.10/2014 学修相談実施報告

来室学生

三回生 女子 一名

計一名

質問内容

1. 前回からの続きで、新しく訳したところをみてほしい。

回答内容

1. 英文はイオン結晶のイオン結合と結晶の性質（硬さや加工性）に関するもので、イオン結合について基礎知識があれば、訳は難しくないが、結合力の強い NaCl 結晶でもある特定の面に沿って力を加えると弱い力で簡単に壊れるという辺りの記述を正確に訳すには、少し高度な知識が必要だと思う、正確な内容については調べておく、と回答。

学生はノートに英文と自分で訳した和文を並べて書き、一文、一文間違ったところを丁寧に直していた。それを継続すれば、必ずすらすら読めるようになると、励ました。