

1月15日(2018) 学修相談実施報告

来室学生

四回生 女子 一名

計一名

質問内容

四回生

1. 物理化学 B の後期試験に備えて、範囲内(溶液化学)のプリントの問題や試験問題の一部を勉強しているが、解けない問題が沢山あるのでみてほしい。

回答内容

四回生

1. プリント3-4枚にわたる沢山の問題があったが、主に2相平衡に関するものであった。最初の問題の2成分(式としては多成分)理想溶液について、混合に伴う *Gibbs* の自由エネルギー変化を求める問題の回答から始めた。

定義や式の記号の意味がわからないために立ち往生している観があったので、*Gibbs* の自由エネルギー変化を求める上で、基本になる以下の式を列挙し、

$$G = H - TS$$

$$dG = VdP - SdT \quad \left(\sum \mu_i dn_i = 0 \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V$$

$$\mu^\circ = \frac{G^\circ}{n}, \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \quad x_1 = n_1 / (n_1 + n_2), \quad x_1 + x_2 = 1$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2$$

それらをまず完全に覚えるように勧めた。変化量は(終状態の量) - (始状態の量)で定義されるので、混合溶液の自由エネルギー(=終状態)から混合前の純溶媒それぞれの自由エネルギーの和(=始状態)を差し引けばよい、それぞれの自由エネルギーは、上に掲げた基本式を用いればよい、と説明。

それに基づき、学生が、混合の自由エネルギー、混合のエントロピーの式、これらに基づく自発的变化の方向、等について、自力で正解を導けることを確かめた。これら変化量の正・負は $\ln x_1$ が常にゼロ以下の値をとることから判断させて、図を描かせることはしなかった。

その他の問題については次回の学修相談で対応することにした。

1月16日(2018) 学修相談実施報告

来室学生

四回生 女子 一名

三回生 男子 一名

二回生 男子 一名

計三名

質問内容

全員共通

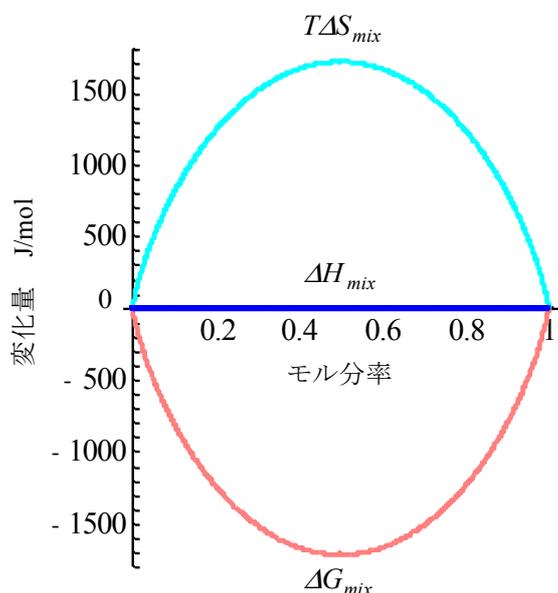
1. 物理化学 B のプリントの問題や試験問題の中で、解けない問題があるのでみてほしい。

回答内容

1. 回答した問題は

(i) 理想溶液について、混合に伴う熱力学量の変化:

15日回答のものと同じ説明をした。 ΔG_{mix} 、 ΔS_{mix} とモル分率の図を描かせることはしなかったが、下図のような図が簡単に描けることを、パソコンで描いて見せた。



(ii) 非理想溶液の平衡蒸気圧の挙動、ラウールおよびヘンリーの法則:

理想溶液の $P-X$ 図を基に、非理想溶液では分圧がどのようにずれるかを、 $x_1 \ll 1$ 、 $x_1 \approx 1$ の領域に分けて、「親和性の高い2成分」と「親和性の低い2成分」の場合に分けて図を描いて説明。描いた図から、ラウールの法則 ($P_1 = P_1^\circ \times x_1$)、ヘンリーの法則 ($P_1 = \kappa_1^H \times x_1$, $\kappa_1^H \neq P_1^\circ$) が、モ

ル分率のどの領域で成り立つか、一目瞭然であること、またそれらが異なる分子1, 2の分子間相互作用の定性的な説明から理解できることを説明。

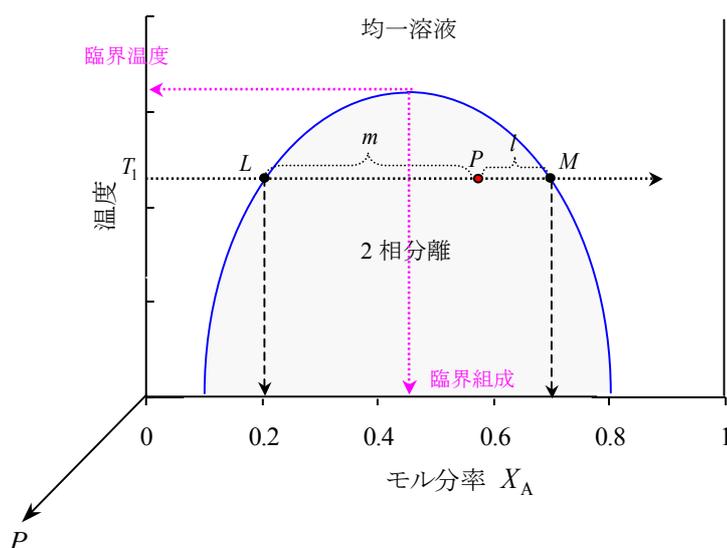
(iii) 凝固点降下、沸点上昇と化学ポテンシャル、凝固点降下とエンタルピー変化:

学生は部分的に $\mu - T$ 図を描いていたので、純物質の転移点(凝固点)は理解できているようであった。溶液と固体の相平衡では、転移点(凝固点)で2相に存在する同一物質の化学ポテンシャルが等しくなることを繰り返し説明した後、溶液の水の化学ポテンシャルが

$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^\circ + RT \ln x_{H_2O}$ で表されるとすると、学生の描いていた $\mu - T$ 図にどのように描けるか、またそれから溶液の凝固点は何処になるかを尋ねながら、凝固点降下の説明をした。沸点については気体の化学ポテンシャルがどのように描けるか、またそれが先の溶液の水の化学ポテンシャル線と何処で交差するか、から答えることができる、と説明。固体、液体、気体の化学ポテンシャルの温度勾配は、それぞれの状態のエントロピーから判断すればよい、凝固点降下を与える式を *Clausius-Clapeyron* の式を用いて導く方法については、一通りの説明をして、最終式が導けることを確かめたが、学生が自分の言葉で理解できるところまではいかなかったと思われる。

(iv) 任意の割合では混じり合わない溶媒の上部超臨界現象の説明:

温度が高ければ、2 溶媒は混じり合うようになると仮定して、下図のような $T - X$ 図を描き、 T_1 では破線→に沿ってモル分率を変えていくと、最初1相であった溶液が、2相に分離し、更にモル分率を変えていくと、2相の比率を変えながら、やがてまた 1 相になること、組成は最初の1相のものは異なること、などを説明した後、温度を上げていくとやがて2相共存領域は消滅してしまうこと(上部臨界現象)、その温度を臨界温度(図)ということの説明した。温度を下げていったときに、同様の現象を示す溶媒や、画方で臨界温度を示す溶媒の組み合わせがあることを、また、下の図はある一定圧力で描いたもので、圧力を変えると、当然臨界温度も変わることを付け加えておいた。



(以上)