

強者の戦略

希薄溶液に関する問題 [解説編]

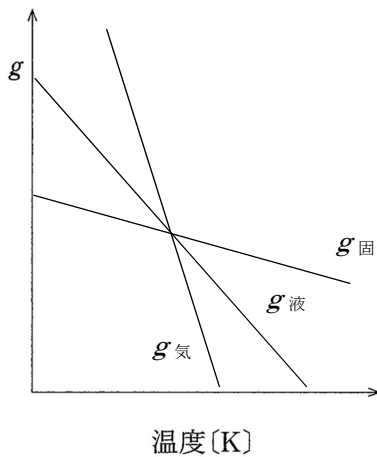
では、前回の問題の解答です。

<解答>

(i)

(1) OA : (イ) OB : (ア) OC : (ウ)

(2)

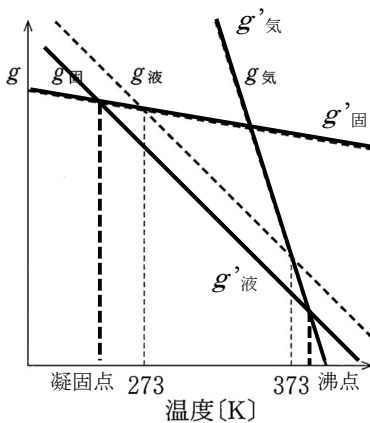


[1] : (コ) [2] : (エ) [3] : (オ)

あ : 固体 い : 気体

(3) a : 気体 b : 固体 c : 液体

(ii) (1)(2)



<解説>

「ある状態における分子の居心地」と呼ばれる新しい概念が出てきます。このような「教科書に記載のない事柄」については、先入観を排した上で問題文を読み、そこで示されたルールに忠実に従うことが大切です。

「水分子はそれぞれの温度で最も小さな g の状態になる」とあります。これをもとに図1と図2を見比べてみましょう。まず、図1で温度 T [K] の上昇に伴い状態は

$T < 273$: I (固体)

$273 \leq T < 373$: II (液体)

$373 < T$: III (気体)

と変化します。

一方、図2では3つのグラフのうち、下に示した赤線が最もエネルギーの低い部分のみをとったもので、それぞれの温度ではこの赤線部分の状態をとります。例えば、273 K までは最もエネルギーが低いのは固体なので、この温度では固体の状態をとる、ということです。

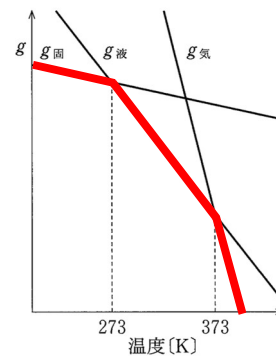


図2

したがって、このグラフからも温度上昇に伴い固体→液体→気体へと変化することが分かります。このようなグラフの読み方が分かれば、この問題はそこまで難しくはありません。以下、順番に解説していきたいと思います。

強者の戦略

(1)

OA は昇華圧曲線なので、ここでは固体と気体が共存します。先述のとおり、最も g の低い状態をとるので、 $g_{固}=g_{気}$ で、液体は存在しないことから、 $g_{液}$ はこれらよりも大きい値であることが分かります。OB は融解曲線なので、ここでは固体と液体が共存し、OC は蒸気圧曲線なので、ここでは液体と気体が共存します。あとは OA で考えたときと同様に考えればよいでしょう。

(2)

点 O は三重点です。この圧力のもとでは温度上昇に伴い、状態 I (固体) → 点 O (固体・液体・気体が共存) → 状態 III (気体) と変化します。ここから g の大小関係、および水の状態は容易に決まります。

(3)

今度は温度を一定にして圧力を変化させていきます。図 1 より、圧力の増加に伴い、状態 III (気体) → 状態 I (固体) → 状態 II (液体) と変化します。図 3 では圧力が低いときは g_a が最も低く、それより高いときは g_b が最も低く、さらにそれよりも高いときは g_c が最も低いので、ここで g と状態の対応関係が決まります。

(ii)

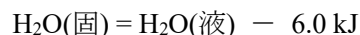
溶液では水分子がより「居心地の良い」状態となる、ということは、「純溶媒における水の g 」 > 「溶液における水の g 」となります。しかし、水蒸気や氷の状態では溶質分子とは交じり合わないで、純溶媒でも溶液でも g の値は同じとなります。凝固点は $g_{固}=g_{液}$ となるときの温度、沸点は $g_{液}=g_{気}$ となるときの温度です。

<考察>

さて、今回のテーマである「居心地の良い状態」とはいったい何なのでしょう。そのためにはまず、自発的に起こりやすい変化の要因について理解をしておく必要があります。少し長い前置きですがお付き合いください。

・自発的な変化を決める要因は2つある

変化の起こりやすさを決める条件として、まずすぐに思いつくのはエネルギー変化でしょう。つまり、エネルギーの低い物質ほど安定なので、エネルギーが減少する変化、すなわち発熱反応が起こりやすいのです。しかし、かなり身近な例でこれに反する現象があります。それは氷の融解です。この変化を熱化学方程式で表すと、



となり、ごくわずかではありますが吸熱を伴う反応なので、融解した方がエネルギー的には不安定です。ところが、氷を室温で放置しておくとも融解して水に変化します。この矛盾はどのようにして説明できるかという、「反応が自発的に進む向きはエネルギーが低くなる向き以外のものが存在し、その効果が強くあらわれるから」なのです。それが原子や分子の配列が規則的なものから乱雑なものになる方向、言い換えればエントロピーが増大する方向なのです。

氷は水分子が分子結晶をつくり、規則正しい配列をとっています。ところが、氷が融解するときの結晶構造が崩れ、乱雑な状態となります。つまり、氷の融解はエネルギー的には起こりにくい、より乱雑になる変化なので起こりやすい、ということです。水の蒸発や気体分子の拡散、そして塩化ナトリウムの溶解も同様です。いずれも吸熱を伴う変化ですが、原子や分子が乱雑になる変化なので自発的に起こるのです。

この話はもちろん高校の範囲外なのですが、誘導付きで過去に大学入試で出題されたことがあ

強者の戦略

りますので、この文章を読んでイメージとして捉えられるようにはしておいてください。

・エントロピーについて

エントロピーの増大が自発的に起こりやすいことは次のモデルでよく説明されます。例えば、 4×4 のマス目に区別できない4つの○を配置することを考えます。例えば、○が1か所に密集している配置は次の通りです。

○	○		
○	○		

これに対して、4つの○がバラバラに配置されているものとしては、例えば次のものがあります（他にも多数の配置のされ方が考えられます）。

			○
	○		
○			
		○	

4つの○をランダムに配置した場合、前者のように1か所に密集した配置よりもバラバラな配置の方が確率的に起こりやすいですね。すなわち、乱雑である状態、エントロピーが増大する状態の方が起こりやすい状態であると分かります。

このエントロピーは熱力学的な考察から定義されたものですが、単位は $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ です。これは気体定数と同じ単位で、エントロピー S に絶対温度 T を乗じた ST は単位が J/mol となり、 $S > 0$ かつ $T > 0$ なので必ず正の値となります。

一方、先述のエネルギーはエンタルピー (H) と呼ばれます。これは圧力一定の条件におけるエネルギー変化です。実験的に反応熱を測定するときはほぼ圧力は大気圧と変わらないとみなしてよいので、エンタルピーは反応熱の出入りに伴うエネルギー変化と同じものと考えれば結構です（つまり反応熱の符号を逆にしたもの）。これも同様

に熱力学的アプローチから定義されるものです。

・ギブズエネルギーが「居心地の良さ」を表す

これで準備はできました。いよいよ「居心地の良さ」とは何かについて踏み込んでみましょう。化学反応などの変化が自発的に進む向きは、先述のエンタルピーとエントロピーを両方考えないと決めることはできません。 TS と H はいずれも 1 mol あたりのエネルギーを表しています。そこで、

$$G = H - TS$$

なる G が定義されています。この G をギブズエネルギーといい、 G の変化量が負であるような変化が自発的に進みやすいのです。例えば、エンタルピー H が減少すると G が減少し、さらにエントロピー S が増加するとより G の減少量がより大きくなる (TS の符号が負であることに注意!) ので、このような変化は非常に自発的に進みやすい、ということになります。実際、ギブズエネルギーは全然違うアプローチから導出する（単位が同じだから1つにまとめたという単純な話ではないです。上記で若干お茶を濁した表現にしているのはそのためでもあります）のですが、詳細はまた大学1回生になって早々に、このことに触れる機会があるのでそのときに勉強してみてください。

そして、このギブズエネルギーが実は本問の「居心地の良さ」に相当するものなのです。「 g が小さいほど居心地の良い状態になること」と「ギブズエネルギーが減少する変化が自発的に進みやすい」が対応していますね。

・図2と図3の意味は？

「居心地の良い状態」はギブズエネルギーであることが分かりました。では、これに関する図2と図3のグラフはどのようにして描かれるのでしょうか。

詳細は本筋から大きく外れますし、大学レベルの数学が必要なので割愛しますが、これらと熱力

強者の戦略

学的第一法則（高校物理の内容！）を用いると、 G の変化量の圧力依存性、および温度依存性の関係が導かれます。それが

$$\Delta G = V \Delta P - S \Delta T$$

です。これがギブズエネルギーを扱う際に非常に重要な式となります。私が大学でこの式を教わったとき、教官から「この式は死んでも覚えておかないといけません！」と言われたものです。

まず、図2についてです。温度は変化させていますが、圧力はほぼ大気圧で一定とみなせるので圧力変化 $\Delta P = 0$ より、 $\Delta G = -S \Delta T$ となります。実際、グラフは直線となり、傾きが $-S$ (< 0) です。さてここで、固体と液体と気体、最もエントロピーが大きいのはどれでしょうか？もちろん最も乱雑である気体のエントロピーが最大ですね。つまり、 $S_{固} < S_{液} < S_{気}$ です。ここで図2を見ると、たしかにグラフの傾きは $g_{固} > g_{液} > g_{気}$ となっていますね。

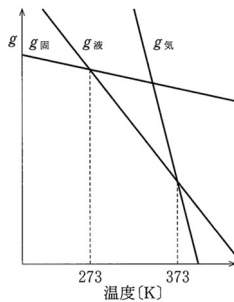
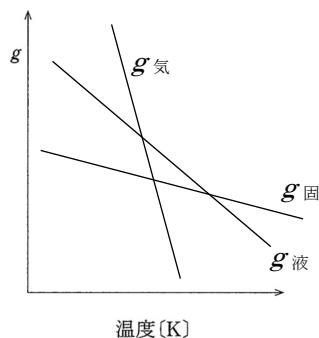


図2

ちなみに、グラフの位置関係はこうなっていないなくても構いません。例えば、点Oよりも低い圧力では次のようなグラフになっています。



この場合、最も g の低い状態を考えると、温度を上げて液体にはならず、固体から直接気体に変化する、すなわち昇華が起こります。

次に、図3についてです。温度一定なので $\Delta T = 0$ より、 $\Delta G = V \Delta P$ となります。したがって、グラフは直線となり、傾きが V (> 0) です。次は分かりやすいですね。 $V_{固} < V_{液} < V_{気}$ ですから、傾きは $g_{固}(=g_c) < g_{液}(=g_b) < g_{気}(=g_a)$ となります。

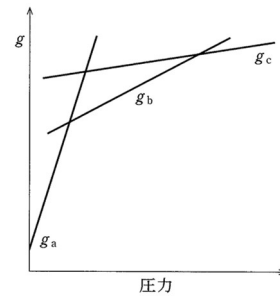


図3

どうしても大学レベルの知識が必要なので、端折り気味の考察となってしまいましたが、大学の理論化学はこのように熱力学の話が出てきたり微積を多用したりと、物理や数学に近いものになります。だからこそ数学的思考力を使いこなすことはもちろん、数式の意味をイメージとともに理解することが大切となります。高校化学でもイメージ化は大切なので、イメージする力をしっかり鍛えて欲しいと思います。

それでは、また次回お会いしましょう。

<参考文献>

- ・「アトキンス 物理化学要論」(Peter Atkins, Julio de Paula、千原 秀昭(翻訳)、稲葉 章(翻訳)、鈴木 晴(翻訳)、東京化学同人)
- ・「新理系の化学(下)」(石川正明、駿台文庫)
- ・「高校で教わりたかった化学」(渡辺正、北条博彦、日本評論社)