

問題 1 以下の問に答えよ。

① ベンゼンの沸点は常圧で 80°C である。これにナフタレンを 0.1mol/kg 溶解させると蒸気圧が 700Torr にまで低下した。この温度でのベンゼンの活量を計算せよ。

$$a = \frac{700}{760} = 0.92 \quad \text{p193}$$

② 一成分系において二相が共存する場合の自由度（可変度）はいくつか？

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \quad \text{p206}$$

③ 動的平衡とはどのような状態のことか？簡単に説明せよ。

反応物と生成物の両方が存在するが正味の変化はもはや起こらないような状態 p227

④ イオンの標準生成エンタルピー及び自由エネルギーはイオンごとに別々に測定できないためあるイオンのものを 0 と定義しているがそれはどのイオンか？

水素イオン p260

問題 2 A と B の混合物の液体及び気体の蒸気圧図をまとめた図 1 に示す温度—組成図について以下の問に答えよ。

① A～C の領域ではそれぞれどのような相が存在するか？

A: 液相、B: 液相と気相、C 気相

② 390K において A のモル分率 $x_A = 0.2$ の混合物から出発して A を 90% 以上含む液体を得たい場合どのような操作をすればよいか述べて。なお、この操作の途中の温度及び組成は図 1 から読みとった値を用いること。

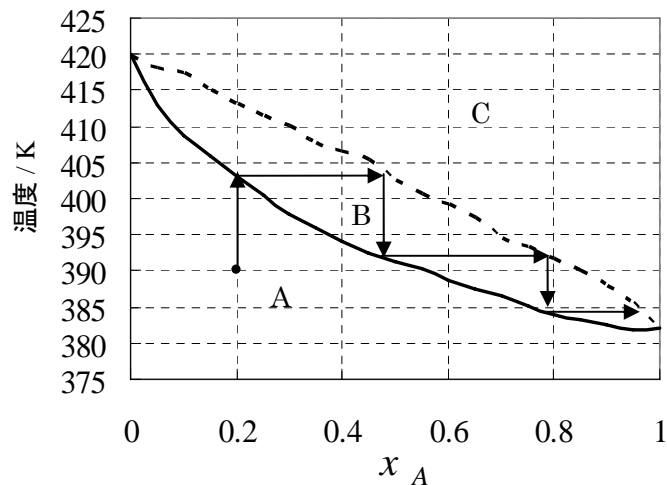


図 1 A と B の混合物の相図

温度を上昇させると 403K で沸騰が始まり

そのときの蒸気の組成は $x_A = 0.48$ である。この蒸気を冷却すると 392K で液体となる。さらにこの液体を再加熱すると、 $x_A = 0.79$ の蒸気が発生する。再びこの蒸気を冷却すると、 384K で液体となる。もう一度加熱すれば、 $x_A = 0.95$ の蒸気が発生するのでこれを冷却して、液体を回収すればよい。

③ この操作のことをなんと呼んでいるか？

分留

問題3 反応 $H_2CO(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ において以下の間に答えよ。

- ① $H_2CO(g)$ 、 $CO(g)$ の標準生成ギブズエネルギーはそれぞれ-102.5、-137.2 kJ/molである。この反応の標準反応ギブズエネルギーを求めよ。

$$\Delta_r G = -137.2 + 0 - (-102.5) = -34.7 \text{ kJ/mol}$$

- ② この反応の298Kにおける平衡定数を求めよ。

$$-\Delta_r G = RT \ln K \quad \text{なので、} \ln K = \frac{34.7 \times 10^3}{8.31 \times 298} = 14.0 \text{ 従って、} K = 1.2 \times 10^6$$

- ③ 標準圧力を p° 、それぞれの気体の圧力を p_{H_2CO} 、 p_{CO_2} 、 p_{H_2} と表記し、平衡定数をこれらを用いて表せ。ただしフガシティーは分圧で置き換えられるとすること。

$$K = \frac{\frac{p_{H_2}}{p^\circ} \frac{p_{CO}}{p^\circ}}{\frac{p_{H_2CO}}{p^\circ}} = \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2CO} p^\circ}$$

- ④ 1barr、298Kにおける H_2CO の解離度を求めよ。

はじめの H_2CO のモル数を n 、解離度を α とすると、解離後のそれぞれのモル数は $n(1-\alpha)$ 、 αn 、 αn となる。これらから全モル数は $n(1+\alpha)$ なので、それぞれの分圧は $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ 、 $\frac{\alpha}{1+\alpha}$ 、 $\frac{\alpha}{1+\alpha}$ となる。従って、

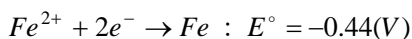
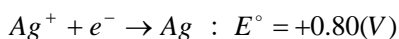
$$K = \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2CO} p^\circ} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \times 1 \times (1+\alpha)}$$

である。これと②で求めた K から $\alpha = \sqrt{1+K} = 1.1 \times 10^3$ が得られる。

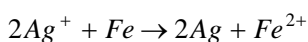
- ⑤ この反応は圧力の上昇によりどちら向きへ進行するか？

粒子数が減少する左向き

問題4 次の2つの半反応からなる電池に関して以下の間に答えよ。



- ① この電池の全反応式を書け。



- ② この電池反応の25°Cにおける標準電位及び $\Delta_r G$ を求めよ。

上の反応では $\Delta_r G = -1 \times F \times 0.8$ 、下の反応では $\Delta_r G = -2 \times F \times (-0.44)$ 従って、 $\Delta_r G = (2 \times 0.8F - (-0.88F)) = 2.48 \times 96487 = 239 \text{ kJ/mol}$ となる。

また $\Delta_r G = -nFE$ で、 $n=2$ より $E = (2 \times 0.8F - (-0.88F)) / 2F = 1.24V (0.8 - (-0.44))$ が得られる。

- ③ 25°Cにおいて Ag^+ 及び Fe^{2+} の活量がそれぞれ 0.05 の時、この電池の電圧を計算せよ。

ネルンストの式より $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Ag^+}^2} = 1.24 - \frac{8.31 \times 298}{2 \times 96487} \ln \frac{0.05}{0.05^2} = 1.28V$