

問題 1 図 1 に、互いに部分可溶なある物質 A、B の混合物の相図を示す。これについて以下①～⑫に当てはまる数値もしくは言葉を答えよ。

340K において A のモル分率  $x_A$  が 0.8 の混合液体があるとする。この液体の温度を上げていくと混合物は 390 K で沸騰するが、そこから 連結線 を引くことで組成が  $x_A = \underline{0.65}$  の蒸気が発生することがわかる。この蒸気を冷却した場合、ここから 等組成線 を引くことで 382 K で液体に戻ることがわかる。この液体をさらに加熱し発生する蒸気を冷却するという操作を繰り返すと蒸気の組成は  $x_A = \underline{0.5}$  に近づくがこの混合物を 共沸混合物 と呼ぶ。また、この組成の蒸気を冷却していくと 338 K で 2 相に分離し、320K での 2 相のモル分率は  $x_A = \underline{0.2}$  と  $x_A = \underline{0.85}$  となるが、そのときの量の比は てこ の規則から 1:1.5 であると計算される。

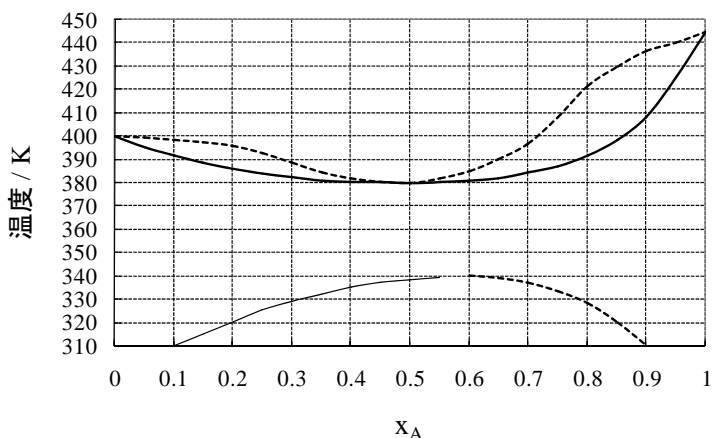


図 1 A と B の混合物の相図

問題 2  $N_2O_4(g)$  および  $NO_2(g)$  の標準生成自由エネルギーはそれぞれ、 $97.89 \text{ kJ/mol}$  及び  $51.31 \text{ kJ/mol}$ 、標準生成エンタルピーはそれぞれ  $9.16 \text{ kJ/mol}$  および  $33.18 \text{ kJ/mol}$  である。このとき以下の問いに答えよ。

①  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  の標準反応ギブズエネルギーを求めよ。

$$2 \times 51.31 - 97.89 = 4.73 \text{ kJ/mol}$$

② 上記の反応の 298K における平衡定数はいくらか。

$$\ln K = -4.37 \times 10^3 / 8.314 / 298 = -1.91$$

$$\text{したがって } K = 0.15$$

③ 1.00bar における  $N_2O_4(g)$  と  $NO_2(g)$  の存在比を求めよ。

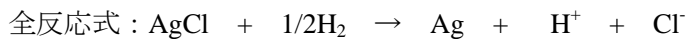
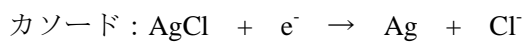
$$\text{解離度を } \alpha \text{ として、} \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4} P^\circ} = \frac{(2\alpha)^2}{1-\alpha} = 0.15 \text{ これ(二次方程式)を解くと、} \alpha = 0.18 \text{ であるので } 82 : 36$$

④ この反応の平衡は温度が上がるとどちらに傾くか？

反応エンタルピーは  $2 \times 33.18 - 9.16 = 57.04 \text{ kJ/mol}$  従って、吸熱反応であり、平衡は温度上昇により右に傾く。

問題3 電池  $Pt|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag$  についての以下の問いに答えてください。

① カソード及びアノードにおける半反応式を書け。また、全反応式を書け。



② この電池の無電流電池電圧は 0.223V であった。この反応の  $\Delta rG$  を求めよ。

$$\Delta rG = -\nu FE \text{ より } -1 \times 96485 \times 0.223 = -21.52 \text{ kJ/mol}$$

③ この反応のネルンスト式を書け。ただし、それぞれの活量は  $a_{H_2}$  のように書くこと。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag} a_{Cl^-} a_{H^+}}{a_{AgCl} a_{H_2}^{1/2}} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-} a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

④  $HCl$  濃度が、0.1mol/kg、 $a_{H_2} = 1$  の時にこの電池の無電流電池電圧を測定したところ 0.423V であった。このとき平均活量係数を求めよ。

$$0.423 = 0.223 - \frac{RT}{F} \ln \frac{0.1\gamma_{Cl^-} \cdot 0.1\gamma_{H^+}}{1} = 0.223 - \frac{RT}{F} \ln 0.01\gamma_{\pm}^2 \quad \text{これより、} -1.13 = \ln 0.01\gamma_{\pm}^2$$

従って、平均活量係数は 0.20