

平成22年度物理化学Ⅱ 期末試験問題と模範解答

担当 森下政夫 松尾吉晃

問題 1. 図 1 に A-B 2 成分系の温度-組成図を示す. 温度 1500 K において, B 成分のモル分率, X_B , が 0.33 のとき, 互いに平衡する α 相と中間相 β 相 ($A_{0.5}B_{0.5}$) の量比を求めるため, 以下の設問に答えよ. ただし, 1500 K において, 互いに平衡する, α 相の組成は: $X_B=0.27$; $X_A=0.83$ であり, 中間相 $A_{0.5}B_{0.5}$ の組成は定義するまでもなく: $X_B=0.5$; $X_A=0.5$ である.

問題 1.1. X_B が 0.33 のとき, α 相中に含まれる A 原子と B 原子の和, n^α , を求めよ. また, β 相中に含まれる A 原子と B 原子の和, n^β , を求めよ. ただし, 以下の(1)および(2)式の関係がある.

$$n^\alpha \times 0.27 + n^\beta \times 0.5 = 0.33 \quad (1)$$

$$n^\alpha + n^\beta = 1 \quad (2)$$

なお, n^α と n^β の比は, α 相と β 相の量比に相当する.

(解答) (2)式より, $n^\beta = 1 - n^\alpha$ であり,

$$n^\alpha \times 0.27 + (1 - n^\alpha) \times 0.5 = 0.33$$

$$\therefore n^\alpha = 0.739 \text{ モル}$$

$$\therefore n^\beta = 0.261 \text{ モル}$$

問題 1.2. α 相と β 相の密度が近似的に等しいとき, X_B が 0.33 のとき, のとき, α 相と β 相の体積の比率 ($V^\alpha:V^\beta$) はいくらになるのか答えよ.

(解答) およそ $V^\alpha:V^\beta = 0.739:0.261$

問題 1.3. このような原子数の比の関係を示す学術用語を記せ.

(解答) テコの規則

問題 1.4. X_B が 0.33 の共晶組成の可変度, F , はいくらか? また, その意味を説明せよ.

(解答) 相律は $F=C-P+2$ と定義される. ここで, C は成分の数, P は相の数である. また, 2 は圧力と温度である. 温度-組成図では, 圧力一定なので, $F=C-P+1$ となる. 成分は A と B の 2 つ, 相の数は液相, α 相および β 相の 3 である. したがって, 可変度 F は零である.

すなわち, 2 成分系の 2 成分共晶点は一義的に決定される.

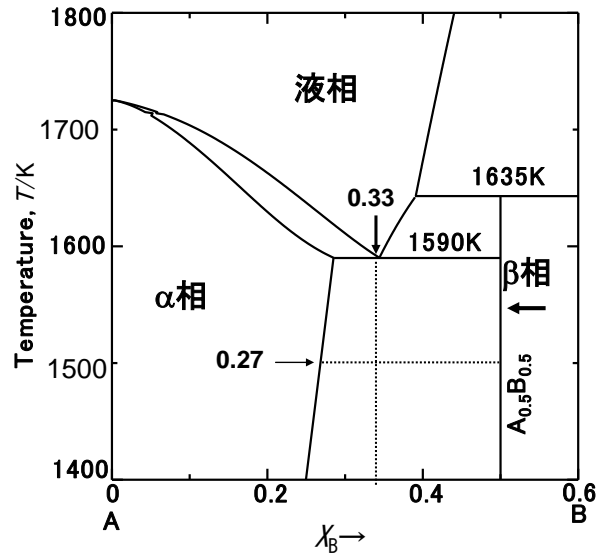


図 1 A-B 2 成分系状態図(温度-組成図).

問題 2. 二酸化炭素(CO₂(g))と酸化マグネシウム(MgO(s))を反応させて、炭酸マグネシウム(MgCO₃(s))を生成する反応(式(a))について以下の設問に答えよ。但し、気体定数は $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。また、600K における標準生成ギブズエネルギー、 $\Delta_f G_{600}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ は次の値である: $\Delta_f G_{600}^\circ (\text{CO}_2) = -395.14$; $\Delta_f G_{600}^\circ (\text{MgO}) = -536.31$; $\Delta_f G_{600}^\circ (\text{MgCO}_3) = -928.14$ 。



問題 2.1. 600 K におけるこの反応の平衡定数を計算せよ。

(解答) $\Delta_r G_{600}^\circ = -RT \ln K$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{600}^\circ &= \Delta_f G_{600}^\circ (\text{MgCO}_3) - \Delta_f G_{600}^\circ (\text{CO}_2) - \Delta_f G_{600}^\circ (\text{MgO}) \\ &= -928.14 - (-395.14) - (-536.31) \\ &= 3.31 \text{ kJ} \\ K &= \exp\left(\frac{\Delta_r G_{600}^\circ}{8.3145 \times 600}\right) \\ K &= 0.515 \end{aligned}$$

問題 2.2. 600 K において、この反応が平衡する CO₂ 分圧を計算せよ。すなわち、CO₂ を炭酸マグネシウムとして固定するためには、圧力をいくら以上にすればよいのか。なお、純物質を標準状態としたとき、純物質の固体の活量は 1 とおくことができる。

(解答)

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_{\text{MgCO}_3}}{a_{\text{MgO}} a_{\text{CO}_2}} \\ &= \frac{a_{\text{MgCO}_3}}{a_{\text{MgO}} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} \\ \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} &= \frac{1}{K} = \frac{1}{0.515} = 1.942 \\ \therefore p_{\text{CO}_2} &= 1.942 \text{ bar} \end{aligned}$$

気相は CO₂(g) だけであるため、圧力を 1.942 bar 以上に上昇させると CO₂ を炭酸マグネシウムとして固定することができる。

問題 2.3. ファントホッフの式を用い 700 K におけるこの反応の平衡定数を計算せよ。ただし、600 K におけるこの反応の標準反応エンタルピー、 $\Delta_r H_{600}^\circ = -98.71 \text{ kJ}$ は温度によらず一定と仮定すること。

(答え)

$$\begin{aligned} \ln K_{700} - \ln K_{600} &= -\frac{-98.71 \times 1000}{8.3145} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{600} \right) \\ K_{700} &= 0.03 \end{aligned}$$

問題 3. 電池 $Pt|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag$ に関する以下の問いに答えよ。ただしファラデー定数は $96500C/mol$ とせよ。

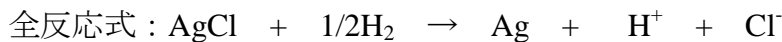
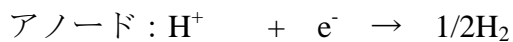
問題 3.1. カソード及びアノードにおける半反応式を書け。また、全反応式を書け。

問題 3.2. この電池反応の $25^\circ C$ における $\Delta_r G$ は $-21.42 kJ/mol$ である。この電池の標準起電力を求めよ。

問題 3.2. この反応のネルンスト式を書け。ただし、温度は T 、気体定数は R とし、それぞれの活量は a_{H_2} のように書くこと。

(解答)

①

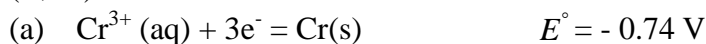


② $-nFE = \Delta_r G$ より $n=1$ なので、 $E = 21420/96500 = 0.22V$

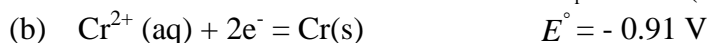
③ $E = 0.22 - RT/F \ln a_{H^+} a_{Cl^-} / a_{H_2}^{1/2}$

問題 4. Cr^{3+}/Cr と Cr^{2+}/Cr のレドックス対の標準電位、 E° が、 $-0.74 V$ と $-0.94 V$ で与えられたとして、 Cr^{3+}/Cr^{2+} のレドックス対の E° を求めよ。

(解答)

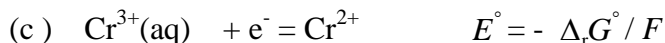


$$\text{だから } \Delta_r G^\circ = -3(-0.74 V) F$$



$$\text{だから } \Delta_r G^\circ = -2(-0.91 V) F$$

題意の反応は、



(c) = (a) - (b) であるから、

$$\Delta_r G^\circ = -3(-0.74 V) F - \{-2(-0.94 V) F\} = -0.34 V F$$

したがって、 $E^\circ = -0.34 V$