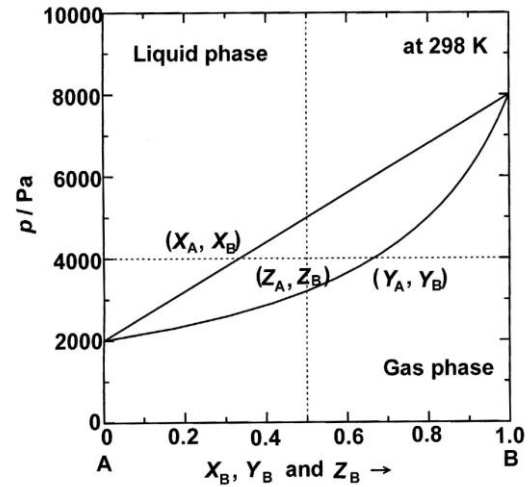


## 平成23年度物理化学Ⅱ 期末試験問題と模範解答

担当 森下政夫 松尾吉晃

問題 1. 図 1 に, 298 K における, A-B 2 成分系の理想溶液およびその蒸気のからなる  $p$ - $T$  相図を示した. この相図について以下の設問に答えよ. ただし, 純粋液体 A および B の蒸気圧を,  $p_A^* = 2000$  Pa および  $p_B^* = 8000$  Pa とする. また, 蒸気中の A および B の分圧を,  $p_A$  および  $p_B$  とする. なお, 液体中の A および B 成分のモル分率を  $X_A$  および  $X_B$  とし, 蒸気中 A および B 成分のモル分率を  $Y_A$  および  $Y_B$  とする. (40 点)

図 1 A-B 2 成分系  $p$ - $T$  相図.

問題 1.1. 蒸気的全圧( $p$ )は, (1.1)式となる. したがって, 蒸気中,  $Y_A$  および  $Y_B$  は, (1.2) および(1.3)式となる.

$$p = X_A p_A^* + X_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) X_A \quad (1.1)$$

$$Y_A = \frac{X_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) X_A} \quad (1.2)$$

$$Y_B = 1 - Y_A \quad (1.3)$$

式(1), (2)および(3)より,  $p$  と  $Y_A$  の関係を示す(1.4)式を導け. (5 点)

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) Y_A} \quad (1.4)$$

問題 1.2 組成が( $Z_A, Z_B$ ) = (0.5, 0.5)のとき, 蒸発がはじまるときの全圧( $p$ )を求めよ. (5 点)

問題 1.3 組成が( $Z_A, Z_B$ ) = (0.5, 0.5)のとき, すべて蒸気となる全圧( $p$ )を求めよ. (5 点)

問題 1.4 全圧  $p = 4000$  Pa のとき, 液相線の組成( $X_A, X_B$ )および気相線の組成( $Y_A, Y_B$ )はいくらになるのか, 解答せよ. (10 点)

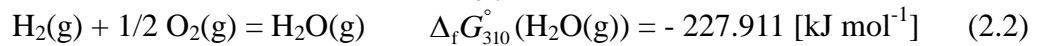
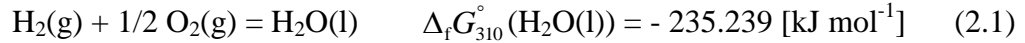
問題 1.5 前問と同じく,  $p = 4000$  Pa であり, 組成が, ( $Z_A, Z_B$ ) = (0.5, 0.5)のとき, 液相に含まれる A および B 分子の総数と, 気相に含まれる A および B 分子の総数の比を, 解答せよ. 前問で解答した液相線の組成( $X_A, X_B$ )および気相線の組成( $Y, Y_B$ )に, テコの規則を適用して解答せよ. (10 点)

問題 1.6 液相-気相 2 相平衡領域の自由度はいくらか答えよ. また, そのときの示強変数は何か説明せよ. (5 点)

裏へ続く

問題 2 水が水蒸気に変化する化学平衡について以下の設問に答えよ. ただし, 気体定数を,  $R=8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする. (30 点)

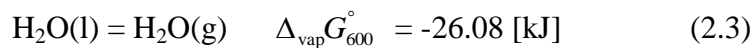
問題 2.1.  $37^\circ\text{C}$  (310 K)において, 水( $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ )および水蒸気( $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )の標準生成ギブズエネルギー( $\Delta_f G_{310}^\circ$ )は, それぞれ, 式(2.1)および(2.2)式で定義される. これらから標準蒸発ギブズエネルギー( $\Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ$ )を求めよ. (10 点)



問題 2.2.  $\Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ$ に基づき, 平衡定数,  $K$ , を求めよ. (10 点)

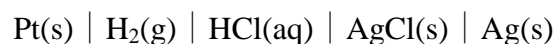
問題 2.3.  $37^\circ\text{C}$  (310 K)における水蒸気( $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )の分圧( $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ )を計算せよ. (5 点)

問題 2.4. 600 K における標準蒸発ギブズエネルギーは(2.3)式で与えられる. 600 K における水蒸気( $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )の分圧( $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ )を計算せよ. (10 点)



問題 2.5. 標準沸点(1bar 下の沸点)における水蒸気( $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )の分圧( $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ )を物理的意味から考察して記せ. また, その時の標準蒸発ギブズエネルギーを答えよ. (5 点)

問題 3. 表記したハーネド電池について以下の設問に答えよ. なお, このハーネド電池では,  $p_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 1 \text{ bar}$ , すなわち,  $a_{\text{H}_2(\text{g})} = 1$  である. (25 点)



問題 3.1. このハーネド電池の電池反応式を記述せよ. (5 点)

問題 3.2. このハーネド電池に対するネルンストの式を記述せよ. (10 点)

問題 3.3. 前問題 3.2.で解答したネルンストの式より出発して(変形して), この HCl 溶液のイオンの平均活量係数が, (3.1)式によって定義できることを証明せよ. (10 点)

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^{-1}) - E}{2RT / F} - \ln \frac{b}{b^\circ} \quad (3.1)$$

模範解答

問題 1. 図 1 に、298 K における、A-B2 成分系の理想溶液およびその蒸気のからなる  $p$ - $T$  相図を示した。この相図について以下の設問に答えよ。ただし、純粋液体 A および B の蒸気圧を、 $p_A^*=2000$  Pa および  $p_B^*=8000$  Pa とする。また、蒸気中の A および B の分圧を、 $p_A$  および  $p_B$  とする。なお、液体中の A および B 成分のモル分率を  $X_A$  および  $X_B$  とし、蒸気中 A および B 成分のモル分率を  $Y_A$  および  $Y_B$  とする。(40 点)

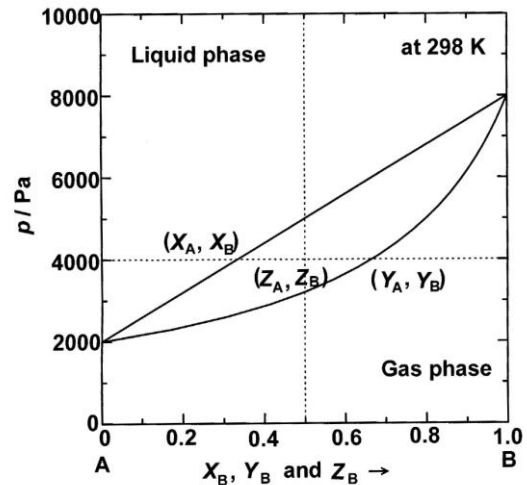


図 1 A-B 2 成分系  $p$ - $T$  相図.

問題 1.1. 蒸気的全圧( $p$ )は、(1.1)式となる。  
したがって、蒸気中、 $Y_A$  および  $Y_B$  は、(1.2) および(1.3)式となる。

$$p = X_A p_A^* + X_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) X_A \quad (1.1)$$

$$Y_A = \frac{X_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) X_A} \quad (1.2)$$

$$Y_B = 1 - Y_A \quad (1.3)$$

式(1), (2)および(3)より、 $p$  と  $Y_A$  の関係を示す(1.4)式を導け。(5 点)

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) Y_A} \quad (1.4)$$

答え:

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad p_A = y_A p$$

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad p_A = x_A p_A^* \quad x_A = \frac{y_A p}{p_A^*}$$

$$y_A = \frac{\frac{y_A p}{p_A^*} p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) \frac{y_A p}{p_A^*}}$$

$$y_A = \frac{p_A^* p y_A}{p_A^* p_B^* + (p_A^* - p_B^*) p y_A}$$

$$p_A^* p_B^* y_A + (p_A^* - p_B^*) p y_A^2 = p_A^* p y_A$$

$$p_A^* p_B^* y_A = p_A^* p y_A + (p_B^* - p_A^*) p y_A^2$$

$$p_A^* p_B^* = p \{ p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A \}$$

$$\therefore p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

問題 1.2 組成が $(Z_A, Z_B) = (0.5, 0.5)$ のとき, 蒸発がはじまるときの全圧 $(p)$ を求めよ.  
(5 点)

答え :  $p = 0.5 \times 2000 + 0.5 \times 8000 = 5000$  [Pa]

問題 1.3 組成が $(Z_A, Z_B) = (0.5, 0.5)$ のとき, すべて蒸気となる全圧 $(p)$ を求めよ. (5 点)

答え : 
$$p = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) Y_A}$$

気相線では,  $Z_A = Y_A = 0.5$  である.

$$\begin{aligned} p &= \frac{2000 \times 8000}{2000 + (8000 - 2000) 0.5} \\ &= 3200 \text{ [Pa]} \end{aligned}$$

問題 1.4 全圧  $p = 4000$  Pa のとき, 液相線の組成 $(X_A, X_B)$ および気相線の組成 $(Y_A, Y_B)$ はいくらになるのか, 解答せよ. (10 点)

答え : 式(1.1)および(1.4)に, 数値をそのまま代入.

$$p = X_A \times 2000 + (1 - X_A) \times 8000$$

$$4000 = 8000 - 6000 X_A$$

$$X_A = 0.667 \text{ (5 点)}$$

$$(X_A, X_B) = (0.667, 0.333)$$

$$p = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) Y_A}$$

$$4000 = \frac{2000 \times 8000}{2000 + (8000 - 2000) Y_A}$$

$$2000 + (8000 - 2000) Y_A = 4000$$

$$Y_A = 0.333 \text{ (5 点)}$$

$$(Y_A, Y_B) = (0.333, 0.667)$$

問題 1.5 前問と同じく,  $p = 4000$  Pa であり, 組成が,  $(Z_A, Z_B) = (0.5, 0.5)$ のとき, 液相に含まれる A および B 分子の総数と, 気相に含まれる A および B 分子の総数の比を, 解答せよ. 前問で解答した液相線の組成 $(X_A, X_B)$ および気相線の組成 $(Y, Y_B)$ に, テコの規則を適用して解答せよ. (10 点)

答え :

気相に含まれる A および B 分子の数を,  $l_{\text{gas}}$  とする. 液相に含まれる A および B 分子の数を  $l_{\text{liquid}}$  とする.

$$l_{\text{gas}} : l_{\text{liquid}} = (0.667 - 0.5) : (0.5 - 0.3333) = 1 : 1$$

問題 1.6 液相-気相 2 相平衡領域の自由度はいくらか答えよ。また、そのときの示強変数は何か説明せよ。(5 点)

答え：

一般に、 $F = C - P + 2$

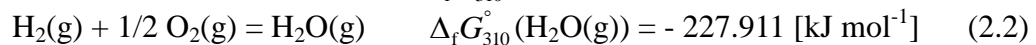
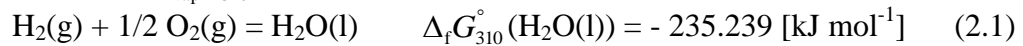
温度一定のため、 $F = C - P + 1$

2 成分( $C=2$ )、2 相( $P=2$ )のため、 $F = 2 - 2 + 1 = 1$

自由度は 1(2 点)。組成を決めると、圧力が可変。圧力を決めると組成が可変(3 点)。

問題 2 水が水蒸気に変化する化学平衡について以下の設問に答えよ。ただし、気体定数を、 $R=8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。(30 点)

問題 2.1.  $37^\circ\text{C}$  (310 K)において、水( $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ )および水蒸気( $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )の標準生成ギブズエネルギー( $\Delta_f G_{310}^\circ$ )は、それぞれ、式(2.1)および(2.2)式で定義される。これらから標準蒸発ギブズエネルギー( $\Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ$ )を求めよ。(10 点)



答え：

$$(6)-(5) \quad \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ = -234726 - (-235.239) = +7.328 \text{ [kJ]}$$

問題 2.2.  $\Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ$  に基づき、平衡定数、 $K$  を求めよ。(10 点)

答え：  $\Delta_v G_{p10} = \Delta_v G_{p10}^\circ + RT \ln Q$

平衡では、 $\Delta_{\text{vap}} G_{310} = 0$

$$\Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ}{-RT} \right)$$

$$K = \exp \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} G_{310}^\circ}{-RT} \right)$$

$$K = \exp \left( \frac{7328}{-8.3245 \times 310} \right)$$

$$K = 0.058$$

問題 2.3.  $37^\circ\text{C}$  (310 K)における水蒸気( $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )の分圧( $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ )を計算せよ。(5 点)

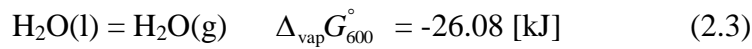
答え：

$$K = \frac{\left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}{p^\circ} \right)}{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}}$$

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}{p^\circ} = 0.058$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 0.058 \text{ bar}$$

問題 2.4. 600 K における標準蒸発ギブズエネルギーは(2.3)式で与えられる. 600 K における水蒸気(H<sub>2</sub>O(g))の分圧( $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ )を計算せよ. (10 点)



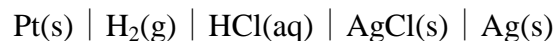
答え: 同様にして,

$$\begin{aligned} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}{p^{\circ}} &= \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}G_{600}^{\circ}}{-RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-26080}{-8.3145 \times 600}\right) \\ &= 186.39 \\ p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} &= 186.39 \text{ bar} \end{aligned}$$

問題 2.5. 標準沸点(1bar 下の沸点)における水蒸気(H<sub>2</sub>O(g))の分圧( $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ )を物理的意味から考察して記せ. また, その時の標準蒸発ギブズエネルギーを答えよ. (5 点)

答え: 1 bar(3 点). 標準蒸発ギブズエネルギー零である(2 点).

問題 3. 表記したハーネド電池について以下の設問に答えよ. なお, このハーネド電池では,  $p_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} = 1 \text{ bar}$ , すなわち,  $a_{\text{H}_2(\text{g})} = 1$  である. (30 点)

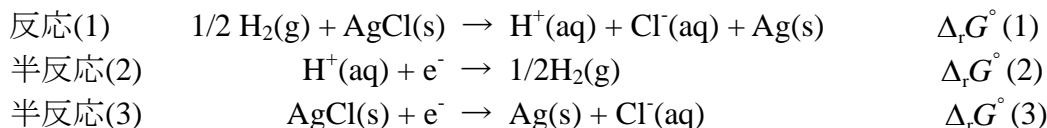


問題 3.1. このハーネド電池の電池反応式を記述せよ. (10 点)

答え:  $1/2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{HCl}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$

問題 3.2. このハーネド電池に対するネルンストの式を記述せよ. (10 点)

答え:



(3)-(2)=(1)

$$\Delta_r G^{\circ} (1) = \Delta_r G^{\circ} (3) - \Delta_r G^{\circ} (2)$$

定義より,  $\Delta_r G^{\circ} (2) = 0$  であるから,

$$\Delta_r G^{\circ} (1) = \Delta_r G^{\circ} (3)$$

$$\text{したがって, } \Delta_r G(1) = \Delta_r G^\circ(3) + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Ag(s)}}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{AgCl(s)}}}$$

$a_{\text{H}_2}=1$ ,  $a_{\text{Ag(s)}}=1$ ,  $a_{\text{AgCl(s)}}=1$  であるから,

$$\Delta_r G(1) = \Delta_r G^\circ(3) + RT \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

化学量論数( $\nu$ )は 1 であるので,

$$- FE(1) = - F E^\circ(3) + RT \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$E(1) = E^\circ(3) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$E(1)$  は, 題意の起電力であるので  $E$  と書き直し,  $E^\circ(3)$  をレドックス対を用いて書き直すと  $E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-)$  となる.

故に,

$$E = E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

問題 3.3. 前問題 3.2. で解答したネルンストの式より出発して(変形して), この HCl 溶液のイオンの平均活量係数が, (3.1)式によって定義できることを証明せよ. (10 点)

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-) - E}{2RT / F} - \ln \frac{b}{b^\circ} \quad (3.1)$$

答え:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} \frac{b}{b^\circ}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} \frac{b}{b^\circ}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{b}{b^\circ} \right)^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2$$

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{b}{b^\circ} \right) - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$\therefore \ln \gamma_{\pm} = \frac{E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-) - E}{2RT / F} - \ln \frac{b}{b^\circ}$$