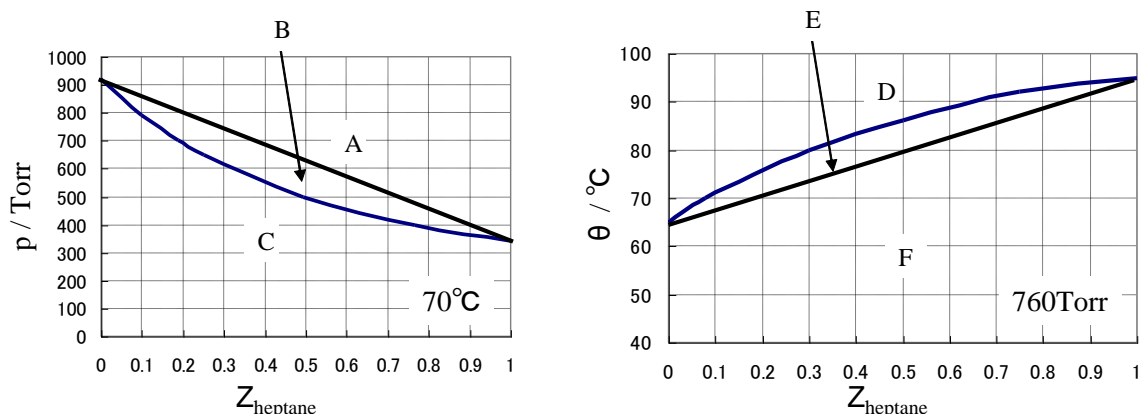


平成24年度物理化学Ⅱ 期末試験問題

担当 森下政夫 松尾吉晃

問題1 下に70°C (左) および760Torr (右) での、ヘキサンとヘプタンの相図を示す。これについて以下の問いに答えよ。なお、②～⑤については等組成線、連結線、てこの規則等の語句を用いそのように考えた理由も述べよ。相図の概形を書き図示してもよい。(25点)



問題 1.1 下の図の A～F の各領域にはそれぞれどんな相が存在するか？ (5点)

問題 1.2 70°Cにおいてヘプタンのモル分率が0.20の溶液があった時、外圧を減らした際に蒸発がはじまる圧力を求めよ。(5点)

問題 1.3 問題 1.2 で液体が一滴だけ残ったときの蒸気圧はいくらか？ (5点)

問題 1.4 問題 1.3 の条件で液相と気相のヘプタンのモル分率を図から求めよ。(5点)

問題 1.5 80°C、760Torr でヘプタンのモル分率が0.45の時、液相と気相にある物質量の比はいくらか？ (5点)

問題2 ある酸化物(AO)が二酸化炭素(CO₂)と反応して、炭酸化物を生成する反応を式(1)に与えた。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。また、 $\ln x = 2.303 \log x$ とする。なお、この反応が進行すると、地球温暖化ガス(CO₂)を固体酸化物として固定できることを意味する。(25点)



問題 2.1. 温度 600 K において、この反応が平衡する、CO₂分圧、 p_{CO_2} は、10 bar である。平衡定数、 K を求めよ。(7点)

問題 2.2. 600 K における, この反応の標準反応ギブズエネルギー, $\Delta_r G^\circ$, を求めよ. (7 点)

問題 2.3. 600 K において, p_{CO_2} が 100 bar のとき, この反応の反応ギブズエネルギー, $\Delta_r G$, を求めよ. ただし, この反応の標準反応ギブズエネルギー, $\Delta_r G^\circ$, は, 問題 2.2. の結果を用いて答えよ. (7 点)

問題 2.4. CO_2 を固体として固定するためには, CO_2 の圧力を上昇させるべきか, 低下させるべきか, 前問までの結果に解答せよ. (4 点)

問題 3 j, k, l の 3 成分からなり, 最大で $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 相が存在する系について, 帰納法を適用して, 相律の成立を考察する. 以下の設問に答えよ. (25 点)

問題 3.1. 4 相が平衡するとき, 成分, j, k, l, の化学ポテンシャル, μ_j, μ_k, μ_l , が全ての相で等しくなければならないことが自ずと決まっている. この自ずと決まる関係を例にならって全て記せ. (4 点)

記載例: $\mu_j(\alpha) = \mu_j(\beta)$

問題 3.2. ギブズは, 成分の数を C , 相の数を P とすると, 平衡する相の間の成分の化学ポテンシャルが等しくなるために自ずと決まる関係の数は, $C \times (P-1)$ となることを発見した. この式に代入して, j, k, l の 3 成分からなり, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 相からなる系における, 平衡する相の間の成分の化学ポテンシャルが等しくなるため自ずと決まる関係の数を算出せよ. また, その結果は問題 3.1. の検討結果と等しくなっているのか確認せよ. (4 点)

問題 3.3. α 相中, 組成を指定するためには, j, k, l, のうち, 何個の成分のモル分率, $x_j(\alpha), x_k(\alpha), x_l(\alpha)$, を指定する必要があるのか答えよ. (4 点)

問題 3.4. $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 相, 全ての組成を指定するためには, 何個の成分のモル分率を指定する必要があるのか答えよ. (4 点)

問題 3.5. 成分の数が C 個, 相の数が P 個のときの, 組成を指定するために, 何個の成分のモル分率を指定する必要があるのか. 問題 2.4 の結果より帰納して解答せよ. (4 点)

問題 3.6. 圧力, p , と温度, T , の 2 個の示強変数を指定しなければならないこと. また, $P \times (C-1)$ 個の成分のモル分率を指定しなければいけないこと. しかし, 相の間の成分の化学ポテンシャルが等しくなければならないために, $C \times (P-1)$ 個だけ成分のモル分率は自ずと決まることから, 可変度 F と, P および C との関係の規定する相律を導け. (5 点)

問題 4 平均活量係数, γ_{\pm} , は, 式(2)によって定義される.

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

塩酸水溶液中のイオン, H^{+} , および, Cl^{-} , の, γ_{\pm} を実測するために, 式(3)に示したハーネド電池を組み立てて, 298 K において, 電位, E , を測定した. 以下の設問に答えよ.



なお, 気体定数, R , は, $8.3145 [J K^{-1} mol^{-1}]$ とし, ファラデー定数, F , は, $9.6485 \times 10^4 C$ とする. $1 J = 1 CV$ である. したがって, $2RT/F$ は, $0.05139 [V]$ となる.

(25 点)

問題 4.1. HCl 成分の質量モル濃度, $\frac{b}{b^{\circ}}$, が, 1×10^{-3} のとき, 電位の測定結果は, $0.5795 [V]$ であった. $\ln \gamma_{\pm}$ を計算せよ. ただし, レドックス対($AgCl/Ag, Cl^{-}$)によって構成される標準電位, E° , は, $+0.2232 [V]$ である. (6 点)

問題 4.2. $\ln \gamma_{\pm}$ を, $\log \gamma_{\pm}$ および γ_{\pm} に換算せよ. (6 点)

問題 4.3. デバイ・ヒュッケルの極限法則を式(4)および(5)に示した. 298 K のこの塩酸水溶液の γ_{\pm} を, デバイ・ヒュッケルの極限法則に基づき計算し, 問題 4.2 で検討した実測結果とある程度近似的に一致しているか否か答えよ. z_{+} および z_{-} は, カチオンおよびアニオンの価数である. $A = 0.509$ である. (6 点)

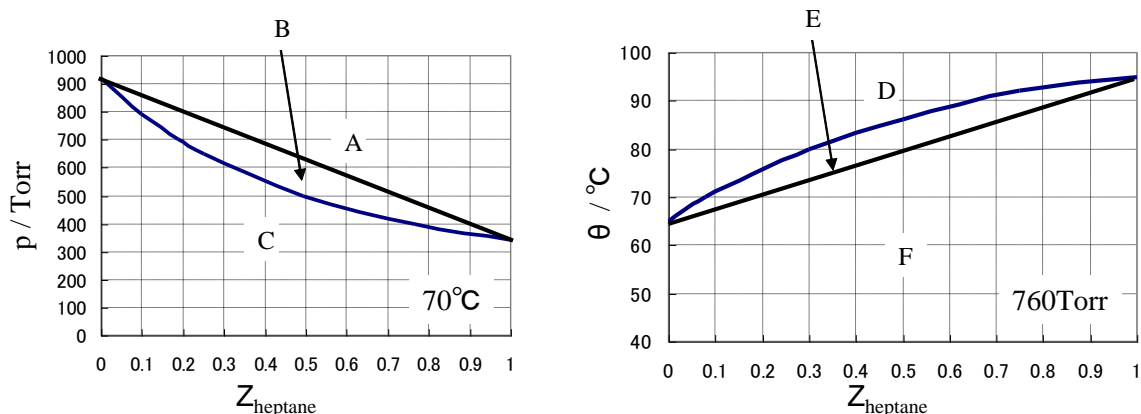
$$\log \gamma_{\pm} = - |z_{+} z_{-}| A I^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b}{b^{\circ}} \right) \quad (5)$$

問題 4.4 この水溶液中, H^{+} の化学ポテンシャルを, 式(6)に示したように, 理想希薄状態との差として解答せよ. (7 点)

$$\Delta \mu_{H^{+}} = \mu_{H^{+}} - \mu_{H^{+}}^{\text{ideal}} \quad (6)$$

問題1 下に70°C (左) および760Torr (右) での、ヘキサンとヘプタンの相図を示す。これについて以下の問いに答えよ。なお、②~⑤については等組成線、連結線、てこの規則等の語句を用いそのように考えた理由も述べよ。相図の概形を書き図示してもよい。(25点)



問題 1.1 下の図の A~F の各領域にはそれぞれどんな相が存在するか? (5点)

問題 1.2 70°Cにおいてヘプタンのモル分率が 0.20 の溶液があった時、外圧を減らした際に蒸発がはじまる圧力を求めよ。(5点)

問題 1.3 問題 1.2 で液体が一滴だけ残ったときの蒸気圧はいくらか? (5点)

問題 1.4 問題 1.3 の条件で液相と気相のヘプタンのモル分率を図から求めよ。(5点)

問題 1.5 80°C、760Torr でヘプタンのモル分率が 0.45 の時、液相と気相にある物質量の比はいくらか? (5点)

解答:

問題 1.1 A: 液相、B: 気相及び液相、C: 気相、D: 気相、E: 気相及び液相、F: 液相

問題 1.2 等組成線を低圧側にのばしてゆくと 800Torr で液相線と交わる。従って、800Torr

問題 1.3 さらに等組成線を低圧側にのばしてゆくと 700Torr で蒸気圧曲線と交わる。従って 700Torr

問題 1.4 等組成線は蒸気圧曲線と 0.2 で交わり、そこから連結線を伸ばすと液相線と約 0.38 で交わる。従って

気相: 0.2、液相: 0.38

問題 1.5 80°Cの連結線は $Z=0.3$ と、 $Z=0.5$ で交わる。てこの規則から $n_v \times (0.45 - 0.3) = n_l \times (0.5 - 0.45)$ 。従って、 $3n_v = n_l$ となり、液相が気相の3倍あることになる。

問題 2 ある酸化物(AO)が二酸化炭素(CO₂)と反応して、炭酸化物を生成する反応を式(1)に与えた。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。また、 $\ln x = 2.303 \log x$ とする。なお、この反応が進行すると、地球温暖化ガス(CO₂)を固体酸化物として固定できることを意味する。(25点)



問題 2.1. 温度 600 K において、この反応が平衡する、CO₂分圧、 p_{CO_2} は、10 bar である。平衡定数、 K を求めよ。(7点)

解答：

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_{\text{ACO}_3}}{a_{\text{CO}_2} \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \right)} \\ &= 1/10 = 0.1 \end{aligned}$$

問題 2.2. 600 K における、この反応の標準反応ギブズエネルギー、 $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。(7点)

解答：

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K \\ &= -2.303 RT \log K \\ &= -2.303 \times 8.3145 \times 600 \times \log 0.1 \quad [\text{J}] \\ &= -2.303 \times 8.3145 \times 600 \times (-1) \quad [\text{J}] \\ &= 11.489 \quad [\text{kJ}] \end{aligned}$$

問題 2.3. 600 K において、 p_{CO_2} が 100 bar のとき、この反応の反応ギブズエネルギー、 $\Delta_r G$ を求めよ。ただし、この反応の標準反応ギブズエネルギー、 $\Delta_r G^\circ$ は、問題 2.2. の結果を用いて答えよ。(7点)

解答：

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ &= 11.489 + RT \ln \frac{a_{\text{ACO}_3}}{a_{\text{CO}_2} \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \right)} \\ &= 11.489 + RT \ln \frac{1}{1 \times 100} \\ &= 11.489 + 2.303 R T \log 10^{-2} \\ &= 11.489 + (2.303 \times 8.3145 \times 600 \times (-2))/1000 \\ &= -11.489 \quad [\text{kJ}] \end{aligned}$$

解説 別解： 圧力が 100 bar のときの反応ギブズエネルギー， $\Delta_r G$ ，を計算せよ．標準圧力 1 bar の反応ではないため，標準生成ギブズエネルギー， $\Delta_r G^\circ$ ，ではなく，プリムソル(°)をはずした，反応ギブズエネルギー， $\Delta_r G$ ，と定義される．



温度一定のとき， $dG = Vdp$

積分に書き直すと，

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \int_{1\text{ bar}}^{100\text{ bar}} V(\text{ACO}_3(\text{s}))dp - \int_{1\text{ bar}}^{100\text{ bar}} V(\text{AO(s)})dp - \int_{1\text{ bar}}^{100\text{ bar}} V(\text{CO}_2(\text{g}))dp$$

CO_2 を完全気体に近似すると， $V = RT/p$ ．また，固体の AO(s) および $\text{ACO}_3(\text{s})$ の体積の圧力依存性は無視できるほどに小さい．

したがって、

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + 0 - 0 - RT \int_{1\text{ bar}}^{100\text{ bar}} \frac{1}{p} dp \\ &= \Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{100\text{ bar}}{1\text{ bar}} \\ &= \Delta_r G^\circ - 8.314 \times 600 \times 2.303 \\ &= 11.489 - (8.3245 \times 600 \times 4.606)/1000 \text{ [kJ]} \\ &= 11.489 - 22.978 \\ &= -11.489 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

物理的意味の例： 大気が 100 bar の CO_2 からなるある惑星において、鉱物 AO が鉱物 ACO_3 へと変化する、駆動力， $\Delta_r G$ ，は -11.489 [kJ] である。この惑星において、 CO_2 の分圧(p_{CO_2})が，10 bar となると，AO から ACO_3 の生成は停止する。

地球上の反応を標準状態にとり，標準圧力 1 bar のとき，標準生成ギブズエネルギー， $\Delta_r G^\circ$ ，として定義される．地球の標準状態を基準にとり，この惑星を評価すると，プリムソル(°)をはずした，反応ギブズエネルギー， $\Delta_r G$ ，と定義されることに注意して欲しい．

問題 2.4. CO_2 を固体として固定するためには， CO_2 の圧力を上昇させるべきか，低下させるべきか，前問までの結果に解答せよ．(4 点)

解答：

p_{CO_2} が 1 bar のとき，反応ギブズエネルギー， $\Delta_r G$ ，は正であり，反応が進行しない．

p_{CO_2} が 100 bar のとき， $\Delta_r G$ ，は負であり，反応が進行する．反応が停止する(平衡する)， p_{CO_2} が 10 bar である． p_{CO_2} を上昇させるほど， CO_2 を，固体炭酸化物として固定することができる．

問題 3 j, k, l の 3 成分からなり, 最大で $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 相が存在する系について, 帰納法を適用して, 相律の成立を考察する. 以下の設問に答えよ. (25 点)

問題 3.1. 4 相が平衡するとき, 成分, j, k, l, の化学ポテンシャル, μ_j, μ_k, μ_l , が全ての相で等しくなければならないことが自ずと決まっている. この自ずと決まる関係を例にならって全て記せ. (4 点)

記載例: $\mu_j(\alpha) = \mu_j(\beta)$

解答:

$$\begin{aligned} \mu_j(\beta) &= \mu_j(\gamma), \quad \mu_j(\gamma) = \mu_j(\delta) \\ \mu_k(\alpha) &= \mu_k(\beta), \quad \mu_k(\beta) = \mu_k(\gamma), \quad \mu_k(\gamma) = \mu_k(\delta) \\ \mu_l(\alpha) &= \mu_l(\beta), \quad \mu_l(\beta) = \mu_l(\gamma), \quad \mu_l(\gamma) = \mu_l(\delta) \end{aligned}$$

問題 3.2. ギブズは, 成分の数を C , 相の数を P とすると, 平衡する相の間の成分の化学ポテンシャルが等しくなるために自ずと決まる関係の数は, $C \times (P-1)$ となることを発見した. この式に代入して, j, k, l の 3 成分からなり, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 相からなる系における, 平衡する相の間の成分の化学ポテンシャルが等しくなるため自ずと決まる関係の数を算出せよ. また, その結果は問題 3.1. の検討結果と等しくなっているのか確認せよ. (4 点)

問題 3.3. α 相中, 組成を指定するためには, j, k, l, のうち, 何個の成分のモル分率, $x_j(\alpha), x_k(\alpha), x_l(\alpha)$, を指定する必要があるのか答えよ. (4 点)

解答:

$x_j(\alpha) + x_k(\alpha) + x_l(\alpha) = 1$ なので, $x_j(\alpha)$ と $x_k(\alpha)$, あるいは, $x_j(\alpha)$ と $x_l(\alpha)$, あるいは, $x_k(\alpha)$ と $x_l(\alpha)$ を指定すればよい. すなわち, 2 個指定すればよい.

問題 3.4. $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 相, 全ての組成を指定するためには, 何個の成分のモル分率を指定する必要があるのか答えよ. (4 点)

解答:

各相で 2 個. 4 相あるので, $2 \times 4 = 8$ 個

問題 3.5. 成分の数が C 個, 相の数が P 個のときの, 組成を指定するために, 何個の成分のモル分率を指定する必要があるのか. 問題 2.4 の結果より帰納して解答せよ. (4 点)

解答:

問題 3.4 において, 成分数 3 である. このうち, 2 個決めると相の組成を決めることができる. すなわち, 帰納するとある相において, $(C-1)$ 個の成分のモル分率を指定しなければならない. 相の数が P 個であると, $P \times (C-1)$ 個の成分のモル分率を指定しなければならない.

問題 3.6. 圧力, p , と温度, T , の 2 個の示強変数を指定しなければならないこと. また, $P \times (C-1)$ 個の成分のモル分率を指定しなければいけないこと. しかし, 相の間

の成分の化学ポテンシャルが等しくなければならないために、 $C \times (P-1)$ 個だけ成分のモル分率は自ずと決まることから、可変度 F と、 P および C との関係を規定する相律を導け。(5点)

解答：

$$F = P \times (C-1) - C \times (P-1) + 2 = C - P + 2$$

注釈：

帰納：個々の具体的事実から一般的な命題ないし法則を導き出すこと。

演繹：意義を押し広げて解釈すること。

問題 4 平均活量係数, γ_{\pm} , は、式(2)によって定義される。

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

塩酸水溶液中のイオン, H^+ , および, Cl^- , の, γ_{\pm} を実測するために、式(3)に示したハーネド電池を組み立てて、298 K において、電位, E , を測定した。以下の設問に答えよ。



なお、気体定数, R , は、 $8.3145 [J K^{-1} mol^{-1}]$ とし、ファラデー定数, F , は、 $9.6485 \times 10^4 C$ とする。1 J = 1 CV である。したがって、 $2RT/F$ は、 $0.05139 [V]$ となる。

(25点)

問題 4.1. HCl 成分の質量モル濃度, $\frac{b}{b^{\circ}}$, が、 1×10^{-3} のとき、電位の測定結果は、

$0.5795 [V]$ であった。 $\ln \gamma_{\pm}$ を計算せよ。ただし、レドックス対(AgCl/Ag, Cl⁻)によって構成される標準電位, E° , は、 $+0.2232 [V]$ である。(6点)

解答:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= \frac{E^{\circ} - E}{2RT/F} - \ln \frac{b}{b^{\circ}} \\ &= \frac{0.223 [V] - 0.579 [V]}{0.05139 [V]} - 2.303 \log 10^{-3} \\ &= -0.3563 / 0.05139 + 2.303 \times 3 \\ &= -6.9333 + 6.909 \\ &= -0.02426 \end{aligned}$$

問題 4.2. $\ln \gamma_{\pm}$ を, $\log \gamma_{\pm}$ および γ_{\pm} に換算せよ。(6点)

解答:

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\pm} &= (\ln \gamma_{\pm} / 2.303) = -0.01053 \\ \gamma_{\pm} &= 10^{-0.01053} \\ &= 0.9760 \end{aligned}$$

問題 4.3. デバイ・ヒュッケルの極限法則を式(4)および(5)に示した. 298 K のこの塩酸水溶液の γ_{\pm} を, デバイーヒュッケルの極限法則に基づき計算し, 問題 4.2 で検討した実測結果とある程度近似的に一致しているか否か答えよ. z_+ および z_- は, カチオンおよびアニオンの価数である. $A = 0.509$ である. (6 点)

$$\log \gamma_{\pm} = - \left| z_+ z_- \right| A I^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^{\circ}} \right) \quad (5)$$

解答:

定義より, イオン強度, I , は,

$$I = \frac{1}{2} \left\{ (+1)^2 \frac{0.001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} + (-1)^2 \frac{0.001 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} \right\}$$

$$I = 0.001$$

$$\log \gamma_{\pm} = - \left| +1 \times (-1) \right| 0.509 (0.001)^{1/2}$$

$$= -0.509 \times 0.031623$$

$$= -0.0161$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9636$$

デバイーヒュッケルの極限法則は, 実測値と近似的に一致することが分かった.

問題 4.4 この水溶液中, H^+ の化学ポテンシャルを, 式(6)に示したように, 理想希薄状態との差として解答せよ. (7 点)

$$\Delta\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{ideal}} \quad (6)$$

解答:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{H}^+} &= \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{ideal}} = -RT \ln \gamma_{\pm} \\ &= 8.3145 \times 298 \times (-0.02426) \\ &= -60.098 \text{ [J mol}^{-1}\text{]} \\ &= -0.060 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

