

2014.8.5

平成26年度物理化学Ⅱ 期末試験問題冊子

担当 森下政夫 松尾吉晃

気体定数, $R = 8.3145 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ とする. $2.303 \log x = \ln x$ とする.

問題 1 $A \rightleftharpoons B$ の反応を例として平衡定数 K と標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ との関係を以下の手順で導き、 $T=298\text{K}$ における平衡定数を求めよ。ただし、 A 、 B の化学ポテンシャルをそれぞれと μ_A 、 μ_B すること。(25 点)

問題 1.1. 反応進行度を ξ としたときに、反応が $d\xi$ 進んだときのギブズエネルギーの変化 dG を $d\xi$ 、 μ_A 、 μ_B を用いてあらわせ。(5 点)

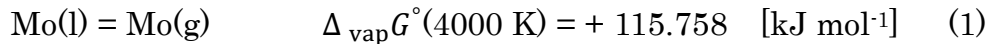
問題 1.2. 問題 1.1. より、反応ギブズエネルギー $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$ を μ_A 、 μ_B を用いてあらわせ。(5 点)

問題 1.3. A と B が完全気体であるとした時、 A 、 B の分圧を p_A 、 p_B 、標準化学ポテンシャルを μ_A° 、 μ_B° とし、 $\Delta_r G$ をこれらを用いてあらわせ。ただし、 p_A 、 p_B はそれぞれ、 p_A/p° 、 p_B/p° と解釈すればよい。(5 点)

問題 1.4. $\Delta_r G$ がどのような値のときに反応は平衡に達するか?(5 点)

問題 1.5. 平衡定数 K を標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ (反応物と生成物の標準モルギブズエネルギーの差として定義される) を用いてあらわせ。(5 点)

問題 2 4000 K における, 純モリブデンの液相(Mo(l))と気相(Mo(g))との平衡を式(1)に示した. ここで, $\Delta_{\text{vap}}G^\circ(4000 \text{ K})$ は, 4000 K における標準蒸発ギブズエネルギーである. 以下の設問に答えよ. Mo(g)は完全気体に近似できると仮定して解答せよ. 平衡定数, K , は, 全圧, P , に依存しないが, 解離度, α , は, P , に依存することに留意せよ. (30 点)



問題 2.1. 式(1)に示した標準反応における平衡定数, K , を求めよ. (5 点)

問題 2.2. Mo(g) の蒸気圧, $p_{\text{Mo(g)}}$, を問題 1.1.の結果に基づき解答せよ. (5 点)

問題 2.3. 4000 K での標準蒸発エンタルピー, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(4000 \text{ K})$, は, + 579.297 [kJ mol⁻¹] である. 4997.5 K における平衡定数を求めよ. ただし, 4000 K から 4997.5 K において, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ は一定と仮定して解答せよ. なお, ギブズーヘルムホルツの式において, 平衡定数, K , を代入して得られたファンツホフの式を用いて解答せよ. 一般的なファンツホフの式を式(2)に示した. (5 点)

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

問題 2.4. 問題 2.3.に基づき, 4997.5 K は, どのような温度を意味するのか, 解答せよ. (5 点)

問題 2.5. 全圧が P の場合について検討する. Mo(l) のはじめのモル数を n とする. また, 解離度を α とする. 平衡状態での Mo(g)のモル分率, $X(\text{Mo(g)})$, を, α を用いて表せ. また, α を, 平衡定数, K , および全圧, P , を用いて式で表せ. なお, $p_{\text{Mo(g)}}$ は式(2)で定義される. (5 点)

$$p_{\text{Mo(g)}} = PX(\text{Mo(g)}) \quad (2)$$

問題 2.6. 全圧, P , が 1 [bar]および 0.1 [bar]のとき, 解離度, α , を解答せよ. (5 点)

問題 3 図 1 に, A-B 2 成分系の組成-温度図を示した. 以下の設問に答えよ. 横軸は B 成分のモル分率, X_B , である. (20 点)

問題 3.1. 80mol%A-20mol%B 組成の試料を 1200 K まで, 加熱して溶融させた後, 冷却した時, 最初に固相が晶出する温度を図より読み取り解答せよ. (4 点)

問題 3.2. 1100 K において, 液相の B 成分のモル分率, $X_B(l)$, は 0.334 であり, 固相の B 成分のモル分率, $X_B(s)$, は 0.125 である. 固相に含まれる A 原子と B 原子の和, n^s , および液相に含まれる A 原子と B 原子の和, n^l , を解答せよ. ただし, 式(1)および(2)の関係が成立する. (4 点)

$$n^s \times 0.125 + n^l \times 0.334 = 0.2 \quad (1)$$

$$n^s + n^l = 1 \quad (2)$$

問題 3.3. 前設問 3.2 に解答の液相を回収し, 1000 K まで冷却したとする.

1000 K における $X_B(l)$ および $X_B(s)$ を図より読み取り解答せよ. (4 点)

問題 3.4 前設問 3.3 に解答の液相を回収し, 900 K まで冷却したとする. 900 K における $X_B(l)$ および $X_B(s)$ を図より読み取り解答せよ. (4 点)

問題 3.5. 液相を回収する代わりに, 図 2 に示したように, 適当な移動炉を用いて, 試料の端から端まで移動させたとしよう. 移動中に試料が部分的に溶融する温度まで加熱する. 溶融して凝固すると固相中には成分 A が濃縮し, 液相中には成分 B が濃色する. 図 2 において, 紙面の左側から右側へ移動させる. この移動のサイクルを繰り返し行くと最終的に, 試料の組成はどのようなになるのか解答せよ. (4 点)

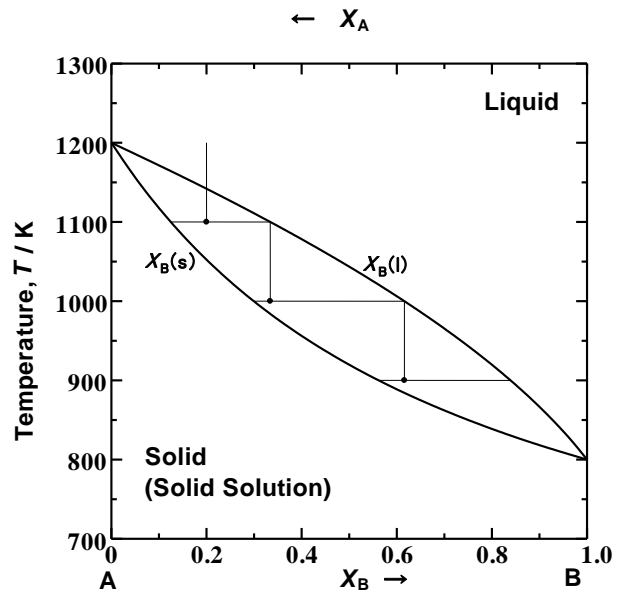


図 1 A-B 2 成分系の温度-組成図.

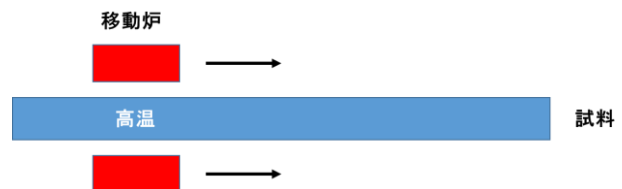
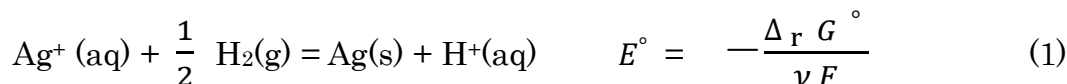


図 2 モデル図.

問題 4 式(1)の電池反応の標準電位, E° , は, 298 K では 0.799 [V], 348 K では 0.749 [V]であった. 以下の設問に答えよ. なお, 関連する 298 K における熱力学諸量, 固体の純銀(Ag(s))の第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{Ag(s)}, 298 \text{ K})$, 気体の水素($\text{H}_2(\text{g})$)の第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K})$, 水素イオンの第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, と標準生成エンタルピー, $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を式(2)–(5)に列記した. ファラデー定数を式(6)に示した. (25 点)



$$S_m^\circ(\text{Ag(s)}, 298 \text{ K}) = 42.55 [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (2)$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) = 114.717 [\text{J mol}^{-1}] \quad (3)$$

$$S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) = 0 \quad (4)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) = 0 \quad (5)$$

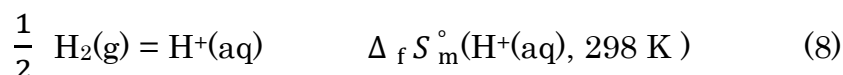
$$F = 9.6485 \times 10^4 [\text{C mol}^{-1}] \quad (6)$$

問題 4.1. 298 K および 448 K における $\Delta_r G^\circ$ を求めよ. (4 点)

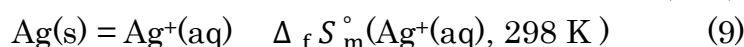
問題 4.2. 問題 4.1. の結果に基づき, 298 K から 348 K に上昇したときの標準反応ギブズエネルギーの変化, $\Delta_{298}^{348} \Delta_r G^\circ$, を計算せよ. (2 点)

問題 4.3. 標準反応エントロピー, $\Delta_r S^\circ$, を求めよ. ただし, $\Delta_r G^\circ$ の温度微分, $\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S^\circ$, を計算する替りに, $\Delta_{298}^{348} \Delta_r G^\circ$ と, 298 K および 348 K との差分に近似して解答せよ. (4 点)

問題 4.4. 式(8)に, $\text{H}_2(\text{g})$ から $\text{H}^+(\text{aq})$ が生成する反応を示した. $\text{H}^+(\text{aq})$ の標準生成エントロピー, $\Delta_f S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ. $\Delta_f S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$ は, 式(5)に示した $S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$ と式(3)に示した $S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K})$ の差として定義される. (4 点)



問題 4.5. 式(9)に, Ag(s) から $\text{Ag}^+(\text{aq})$ を生成する反応を示した. $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の標準生成エントロピー, $\Delta_f S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ. 式(9)は, 式(8)と式(1)の差として定義される. 問題 1.3 と問題 1.5 の解答に基づき答えよ. (4 点)



問題 4.6. $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の標準生成エンタルピー, $\Delta_f H_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ. (3 点)

問題 4.7. $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ. (4 点)

平成26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

気体定数, $R = 8.3145 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ とする. $2.303 \log x = \ln x$ とする.

問題1 $A \rightleftharpoons B$ の反応を例として平衡定数 K と標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ との関係を以下の手順で導き、 $T=298\text{K}$ における平衡定数を求めよ。ただし、 A 、 B の化学ポテンシャルをそれぞれと μ_A 、 μ_B すること。(25点)

問題 1.1. 反応進行度を ξ としたときに、反応が $d\xi$ 進んだときのギブズエネルギーの変化 dG を $d\xi$ 、 μ_A 、 μ_B を用いてあらわせ。(5点)

解答

反応が $d\xi$ 進んだとき、 A は $d\xi$ 減少し、 B は $d\xi$ 増加する。従って、 $dG = -d\xi\mu_A + d\xi\mu_B = d\xi(\mu_B - \mu_A)$

問題 1.2. 問題 1.1. より、反応ギブズエネルギー $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ を μ_A 、 μ_B を用いてあらわせ。(5点)

解答

問題 1.1. の両辺を $d\xi$ で割り、 p, T 一定の条件を入れることにより

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

問題 1.3. A と B が完全気体であるとした時、 A 、 B の分圧を p_A 、 p_B 、標準化学ポテンシャルを μ_A° 、 μ_B° とし、 $\Delta_r G$ をこれらを用いてあらわせ。ただし、 p_A 、 p_B はそれぞれ、 p_A/p° 、 p_B/p° と解釈すればよい。(5点)

解答

$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln p_A$ 、 $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln p_B$ を代入して $\Delta_r G = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$ が得られる。

問題 1.4. $\Delta_r G$ がどのような値のときに反応は平衡に達するか?(5点)

解答

$\Delta_r G$ が 0 のときに平衡

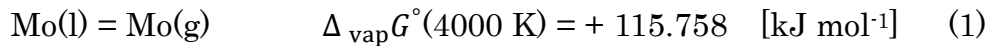
問題 1.5. 平衡定数 K を標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ (反応物と生成物の標準モルギブズエネルギーの差として定義される) を用いてあらわせ。(5点)

解答

$\mu_B^\circ - \mu_A^\circ$ が $\Delta_r G^\circ$ に相当するとともに、問題 1.4. より、 $0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$ となる。こ

の時の反応比 $\frac{p_B}{p_A}$ が K なので $\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$ が得られる。

問題 2 4000 K における, 純モリブデンの液相(Mo(l))と気相(Mo(g))との平衡を式(1)に示した. ここで, $\Delta_{\text{vap}}G^\circ(4000 \text{ K})$ は, 4000 K における標準蒸発ギブズエネルギーである. 以下の設問に答えよ. Mo(g)は完全気体に近似できると仮定して解答せよ. 平衡定数, K , は, 全圧, P , に依存しないが, 解離度, α , は, P , に依存することに留意せよ. (30 点)



問題 2.1. 式(1)に示した標準反応における平衡定数, K , を求めよ. (5 点)

解答

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}G^\circ(4000 \text{ K}) &= -RT \ln K \\ K &= \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vap}}G^\circ(4000 \text{ K})}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{115.758 \times 1000}{8.3145 \times 4000}\right) \\ &= 0.031 \end{aligned}$$

問題 2.2. Mo(g) の蒸気圧, $p_{\text{Mo(g)}}$, を問題 1.1.の結果に基づき解答せよ. (5 点)

解答

$$\begin{aligned} K &= \frac{p_{\text{Mo(g)}}}{p^\circ} = 0.031 \\ \frac{p_{\text{Mo(g)}}}{p^\circ} &= \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vap}}G^\circ(4000 \text{ K})}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{115.758 \times 1000}{8.3145 \times 4000}\right) \\ &= 0.031 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{Mo(g)}} &= 0.031 \text{ [bar]} \\ K &= \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vap}}G^\circ(4000 \text{ K})}{RT}\right) \end{aligned}$$

問題 2.3. 4000 K での標準蒸発エンタルピー, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(4000 \text{ K})$, は, $+579.297 \text{ [kJ mol}^{-1}]$ である. 4997.5 K における平衡定数を求めよ. ただし, 4000 K から 4997.5 K において, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ は一定と仮定して解答せよ. なお, ギブズーヘルムホルツの式において, 平衡定数, K , を代入して得られたファンツホフの式を用いて解答せよ. 一般的なファンツホフの式を式(2)に示した. (5 点)

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

解答

$$\begin{aligned} \ln K_{4997.5} &= -\frac{579.297 \times 1000}{8.3145} \left(\frac{1}{4997.5} - \frac{1}{4000} \right) + \ln 0.031 \\ &= 2.92 \times 10^{-3} \\ K_{4997.5} &= \exp(2.92 \times 10^{-3}) = 1.0029 \cong 1 \end{aligned}$$

問題 2.4. 問題 2.3. に基づき, 4997.5 K は, どのような温度を意味するのか, 解答せよ. (5 点)

解答

本問題では, 題意より, $K = \frac{p_{\text{Mo(g)}}}{p^\circ}$ です. $K=1$, すなわち, $p_{\text{Mo(g)}}$ は 1 bar です. したがって, 標準沸点を意味する.

問題 2.5. 全圧が P の場合について検討する. Mo(l) のはじめのモル数を n とする. また, 解離度を α とする. 平衡状態での Mo(g) のモル分率, $X(\text{Mo(g)})$, を, α を用いて表せ. また, α を, 平衡定数, K , および全圧, P , を用いて式で表せ. なお, $p_{\text{Mo(g)}}$ は式(2)で定義される. (5 点)

$$p_{\text{Mo(g)}} = PX(\text{Mo(g)}) \quad (2)$$

解答

平衡状態における, Mo(l) のモル数は, $(1 - \alpha)n$

平衡状態における, Mo(g) のモル数は, αn

したがって, $X(\text{Mo(g)}) = \frac{\alpha n}{(1 - \alpha)n + \alpha n} (= \alpha)$

$$\begin{aligned} K &= \frac{p_{\text{Mo(g)}}}{p^\circ} \\ &= \frac{P X(\text{Mo(g)})}{p^\circ} \\ &= \frac{P \alpha}{p^\circ} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{K}{\left(\frac{P}{p^\circ}\right)}$$

問題 2.6. 全圧, P , が 1 [bar] および 0.1 [bar] のとき, 解離度, α , を解答せよ. (5 点)
解答

$$K = 0.031 \text{ (問題 1.1 の解答)}$$

P が 1 [bar] のとき,

$$\alpha = 0.031/1 = 0.031$$

P が 0.1 [bar] のとき,

$$\alpha = 0.031/0.1 = 0.31$$

問題 2.6 の解説

蒸気圧に対する圧力の影響は, アトキンス(上)pp.129-130 を参照すること.

外圧 ΔP をかけたときの加圧下での $p'_{\text{Mo(g)}}$ と, 外圧がないとき ($P=1$ [bar]) の蒸気圧の $p_{\text{Mo(g)}}$ との間には, 次式が成り立つ.

$$p'_{\text{Mo(g)}} = p_{\text{Mo(g)}} \exp\left(\frac{V_{\text{m(l)}}\Delta P}{RT}\right)$$

原子が凝縮相から搾り出されて気体として逃げたすことから, $p'_{\text{Mo(g)}}$ は, ΔP が増加すると増加し, ΔP が減少すると減少する.

解離度, α , は, ルシャトリエの原理に従い, ΔP が増加すると減少し, ΔP が減少すると増加する. 題意では, 0.1 [bar] のとき, 平衡に達したときの Mo(g) のモル数は増加し, 蒸発し易くなることを意味する.

$P = 0.1$ [bar] のとき, α は増大するが, 絶対値としての $p'_{\text{Mo(g)}}$ は, $p_{\text{Mo(g)}}$ よりも減少することに注意して欲しい.

	Mo(l)	Mo(g)
はじめの量	0	0
平衡になるまでの変化	$-\alpha n$	$+\alpha n$
平衡における値	$(1-\alpha)n$	αn
モル分率	$\{(1-\alpha)n\}/n$	$\alpha n/n$
分圧 $p(\text{Mo(g)})$	-	$P\alpha$

問題 3 図 1 に, A-B 2 成分系の組成-温度図を示した. 以下の設問に答えよ. 横軸は B 成分のモル分率, X_B , である. (20 点)

問題 3.1. 80mol%A-20mol%B 組成の試料を 1200 K まで, 加熱して溶融させた後, 冷却した時, 最初に固相が晶出する温度を図より読み取り解答せよ. (4 点)

解答

1138 K (1130-1140 K 可)

問題 3.2. 1100 K において, 液相の B 成分のモル分率, $X_B(l)$, は 0.334 であり, 固相の B 成分のモル分率, $X_B(s)$, は 0.125 である. 固相に含まれる A 原子と B 原子の和, n^s , および液相に含まれる A 原子と B 原子の和, n^l , を解答せよ. ただし, 式(1)および(2)の関係が成立する. (4 点)

$$n^s \times 0.125 + n^l \times 0.334 = 0.2 \quad (1)$$

$$n^s + n^l = 1 \quad (2)$$

解答

$$(2) \text{式より, } n^l = 1 - n^s$$

$$n^s \times 0.125 + (1 - n^s) \times 0.334 = 0.2$$

$$n^s = 0.641$$

$$n^l = 0.359$$

問題 3.3. 前設問 3.2 に解答の液相を回収し, 1000 K まで冷却したとする. 1000 K における $X_B(l)$ および $X_B(s)$ を図より読み取り解答せよ. (4 点)

解答

$$X_B(l) = 0.64$$

$$X_B(s) = 0.30$$

問題 3.4 前設問 3.3 に解答の液相を回収し, 900 K まで冷却したとする. 900 K における $X_B(l)$ および $X_B(s)$ を図より読み取り解答せよ. (4 点)

解答

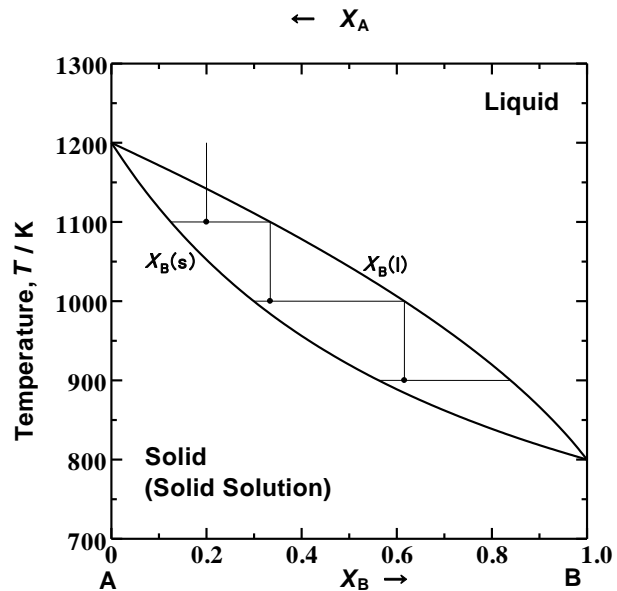


図 1 A-B 2 成分系の温度-組成図.

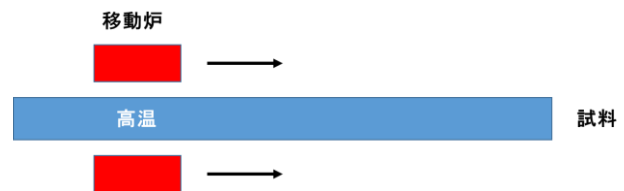


図 2 モデル図.

$$X_B(l) = 0.84$$

$$X_B(s) = 0.56$$

問題 3.5. 液相を回収する替わりに、図 2 に示したように、適当な移動炉を用いて、試料の端から端まで移動させたとしよう。移動中に試料が部分的に熔融する温度まで加熱する。熔融して凝固すると固相中には成分 A が濃縮し、液相中には成分 B が濃色する。図 2 において、紙面の左側から右側へ移動させる。この移動のサイクルを繰り返し行くと最終的に、試料の組成はどのようになるのか解答せよ。(4 点)

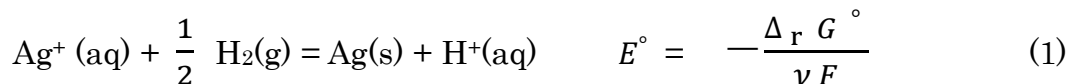
解答

成分 B は、紙面の右端に濃縮され、試料は純 A に純化されていく。

解説

ゾーン精製法として高純度の半導体製造に用いられている。

問題 4 式(1)の電池反応の標準電位, E° , は, 298 K では 0.799 [V], 348 K では 0.749 [V]であった。以下の設問に答えよ。なお、関連する 298 K における熱力学諸量, 固体の純銀(Ag(s))の第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{Ag(s)}, 298 \text{ K})$, 気体の水素($\text{H}_2(\text{g})$)の第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K})$, 水素イオンの第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, と標準生成エンタルピー, $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を式(2)–(5)に列記した。ファラデー定数を式(6)に示した。(25 点)



$$S_m^\circ(\text{Ag(s)}, 298 \text{ K}) = 42.55 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (2)$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) = 114.717 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (3)$$

$$S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) = 0 \quad (4)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) = 0 \quad (5)$$

$$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ [C mol}^{-1}] \quad (6)$$

問題 4.1. 298 K および 348 K における $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。(4 点)

解答

$$\Delta_r G^\circ = -E^\circ \nu F$$

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -E^\circ \nu F$$

$$= -0.799 \times 1 \times (9.6485 \times 10^4 \text{ [C mol}^{-1}])$$

$$= -77091.5 \text{ [J]}$$

$$= -77.09 \text{ [kJ]} \quad (2 \text{ 点})$$

$$\Delta_r G^\circ(348 \text{ K}) = -E^\circ \nu F$$

$$= -0.749 \times 1 \times (9.6485 \times 10^4 \text{ [C mol}^{-1}])$$

$$= -72284.0 \text{ [J]}$$

$$= -72.28 \text{ [kJ]} \quad (2 \text{ 点})$$

問題 4.2. 問題 1.1 の結果に基づき, 298 K から 348 K に上昇したときの標準反応ギブズエネルギーの変化, $\Delta_{298}^{348} \text{r} G^\circ$, を計算せよ. (2 点)

解答

$$\begin{aligned} \Delta_{298}^{348} \text{r} G^\circ &= -77643.0 \text{ [J]} - (-72284.0 \text{ [J]}) \\ &= +4812.0 \text{ [J]} \\ &= 4.81 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

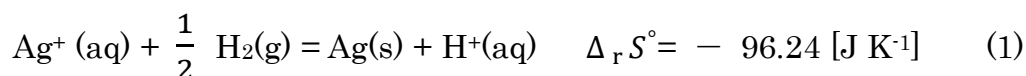
問題 4.3. 標準反応エントロピー, $\Delta_r S^\circ$, を求めよ. ただし, $\Delta_r G^\circ$ の温度微分, $\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S^\circ$, を計算する替りに, $\Delta_{298}^{348} \text{r} G^\circ$ と, 298 K および 348 K との差分に近似して解答せよ. (4 点)

解答

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= -\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p \\ &= -\frac{\Delta_{298}^{348} \text{r} G^\circ}{348-298} \\ &= -\frac{4812.0 \text{ [J]}}{348-298 \text{ [K]}} \\ &= -96.24 \text{ [J K}^{-1}] \end{aligned}$$

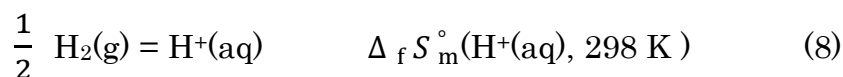
解説

式(1)は、銀イオン, $\text{Ag}^+(\text{aq})$, と気体 $\text{H}_2(\text{g})$ とから, 固体銀 $\text{Ag}(\text{s})$ と水素イオン $\text{H}^+(\text{aq})$ が生成する反応である。固体銀の生成により乱雑度が減少するため, $\Delta_r S^\circ$ はマイナスの値, $-96.24 \text{ [J K}^{-1}]$, となる。



問題 4.4. 式(8)に, $\text{H}_2(\text{g})$ から $\text{H}^+(\text{aq})$ が生成する反応を示した。 $\text{H}^+(\text{aq})$ の標準生成エントロピー, $\Delta_f S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ。 $\Delta_f S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$ は, 式 (4) に示した $S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$ と式(3)に示した $S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K})$ の差として定義される。

(4 点)

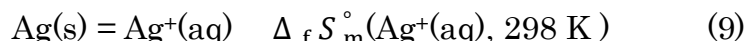


解答

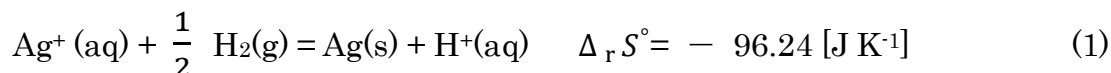
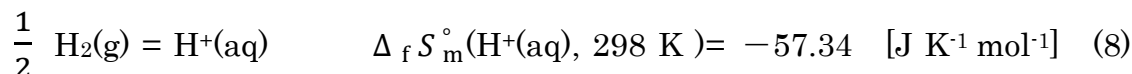
$$\begin{aligned} \Delta_f S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) &= S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) \\ &= -57.34 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \end{aligned}$$

問題 4.5. 式(9)に, $\text{Ag}(\text{s})$ から $\text{Ag}^+(\text{aq})$ を生成する反応を示した。 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の標準生成

エントロピー, $\Delta_f S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ. 式(9)は, 式(8)と式(1)の差として定義される. 問題 4.3 と問題 4.4 の解答に基づき答えよ. (4 点)



解答



式(9) = 式(8) - 式(1)



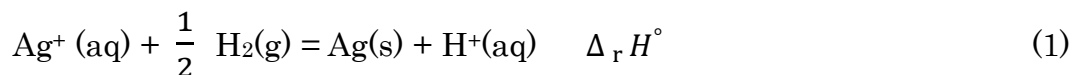
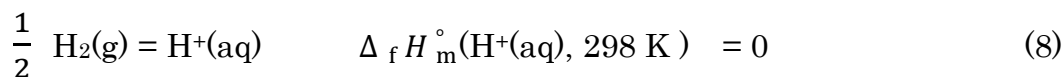
$$\begin{aligned} \Delta_f S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) &= -57.34 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] - (-96.24 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]) \\ &= +38.90 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \end{aligned}$$

解説

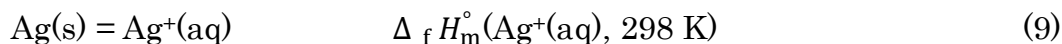
固体銀から銀イオンが生成すると乱雑度が増加する結果, $\Delta_f S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$ は, プラスの値, $+38.90 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$, となる.

問題 4.6. $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の標準生成エンタルピー, $\Delta_f H_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ. (3 点)

解答



式(9) = 式(8) - 式(1)



式(9) = 式(8) - 式(1)

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) - \Delta_r H^\circ \\ &= 0 - \Delta_r H^\circ \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) = -\Delta_r H^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) &= -(\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) + 298 \text{ [K]} \times \Delta_r S^\circ) \\ &= -(-77091.5 \text{ [J]} + 298 \text{ [K]} \times -96.24 \text{ [J K}^{-1}]) \end{aligned}$$

$$= 105.78 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

解説

$$\begin{aligned} \text{ここで, } \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - 298 \text{ [K]} \times \Delta_r S^\circ \text{ なので,} \\ \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + 298 \text{ [K]} \times \Delta_r S^\circ \end{aligned}$$

問題 4.7. $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の第 3 法則エントロピー, $S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$, を求めよ. (4 点)

解答

$$\begin{aligned} \Delta_f S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) &= S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) - S_m^\circ(\text{Ag}(\text{cr}), 298 \text{ K}) \\ S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) &= \Delta_f S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K}) + S_m^\circ(\text{Ag}(\text{cr}), 298 \text{ K}) \\ &= 38.90 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]} + 42.55 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]} \\ &= 81.45 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

期末試験履修生への説明

問題 4 の式(3)に、 $S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K})$ を $114.717 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$ と与えましたが、この値は、現在以下の値が用いられています。

$$S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) = 130.684 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

この値を用いて計算しますと、問題 4.7 で問うた $S_m^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}), 298 \text{ K})$ は、 $73.45 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$ となります。

問題 4 で問うた内容は、論理的に正しく、採点はこの模範解答に示した結果で実施しました。