

2013.8.5

## 平成 25 年度物理化学Ⅱ 期末試験問題

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. また,  $2.303 \log x = \ln x$  とする.

問題 1 1600 K における, 三酸化モリブデンの気体分子二量体,  $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{g})$ , と単量体,  $\text{MoO}_3(\text{g})$ , との平衡を式(1)に示した. この平衡の標準反応ギブズエネルギー,  $\Delta_r G^\circ(1600 \text{ K})$ , を  $179.24 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$  とする. 全圧を 1 bar とする. 以下の設問に答えよ. (40 点)



問題 1.1.  $\Delta_r G^\circ$  と平衡定数,  $K$ , との関係式を記述せよ. (5 点)

問題 1.2.  $\log K$  および  $K$  を求めよ. (5 点)

問題 1.3.  $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{g})$  のモル数を  $n$ , 解離度を  $\alpha$  としたとき, 平衡状態での  $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{g})$  および  $\text{MoO}_3(\text{g})$  のモル分率を求めよ. (5 点)

問題 1.4. 全圧を  $p$  とすると, 解離度  $\alpha$  が平衡定数  $K$  の関数として式(2)で表されることを証明せよ. (5 点)

$$\alpha = \left( \frac{1}{1 + \frac{4p}{Kp^\circ}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

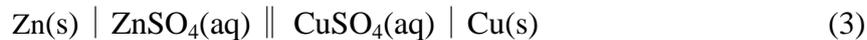
問題 1.5 解離度  $\alpha$  を求めよ. (5 点)

問題 1.6. 圧力が低下すると平衡はどちらの方向に傾くか答えよ. (5 点)

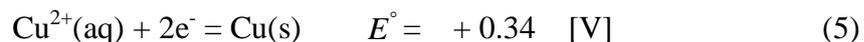
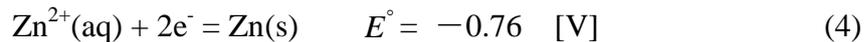
問題 1.7. 温度が上昇すると平衡はどちらの方向に傾くか答えよ. この反応は吸熱反応である. (5 点)

問題 1.8. 問題 1.6 および問題 1.7 のように系に攪乱を加えた場合に平衡がある向きに移動することについて述べた原理を何というか? (5 点)

問題 2 式(3)に示したダニエル電池の起電力について以下の設問に答えよ. (30 点)



ただし, 298 K における  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  の標準電位,  $E^\circ$ , を式(4)および (5)に示した.



問題 2.1. 式(4)および式(5)で定義される  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  の標準反応ギブズエネルギー,  $\Delta_r G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ , および,  $\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ , を, ファラデー定数,  $F$ , を用いて表せ. (5 点)

問題 2.2. ダニエル電池の全電池反応を記述せよ. (5 点)

問題 2.3. ダニエル電池の  $E^\circ$  を, 解答せよ. (5 点)

問題 2.4. ダニエル電池の全電池反応のネルンストの式を記述せよ. (5 点)

問題 2.5.  $\text{ZnSO}_4$  および  $\text{CuSO}_4$  の質量モル濃度,  $b$ , を, それぞれ,  $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$  および  $0.04 \text{ mol kg}^{-1}$  とする. これらの濃度における  $\text{ZnSO}_4$  および  $\text{CuSO}_4$  の平均活量係数,  $\gamma_{\pm}$ , を, それぞれ,  $0.74$  および  $0.15$  とする. 質量モル濃度標準状態での  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  の活量,  $a_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})}$ , および  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  の活量,  $a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}$ , を解答せよ. (5 点)

問題 2.6. 溶液の濃度が問題 2.5. のときの起電力を求めよ. ただし, ファラデー定数,  $F$ , を  $9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とする. なお,  $1 \text{ J} = 1 \text{ CV}$  である. (5 点)

問題 3 圧力-組成図および温度-組成図について以下の設問に答えよ. (30 点)

問題 3.1. ある物質 A を含む混合物の圧力-組成図としてこの規則に関する以下の問いに答えよ。

問題 3.1.1. 図のアおよびイの線をそれぞれ何というか? (5 点)

問題 3.1.2. 系全体の A のモル分率が  $z_A$ , 圧力,  $p$ , において  $\alpha$  相と  $\beta$  相が平衡する.  $\alpha$  相中の A 原子と B 原子の総数を  $n_\alpha$ ,  $\alpha$  相中の A のモル分率を  $x_A$  とする. また,  $\beta$  相中の A 原子と B 原子の総数を  $n_\beta$ ,  $\beta$  相中の A のモル分率を  $y_A$  とする.  $\alpha$  相と  $\beta$  相からなる系全体の原子の総数を  $n$  とすると, 系全体の A 原子数は  $n \times z_A$  となる.  $n \times z_A$  と,  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$ ,  $x_A$ ,  $y_A$  との間に成り立つ関係を式で表せ. (5 点)

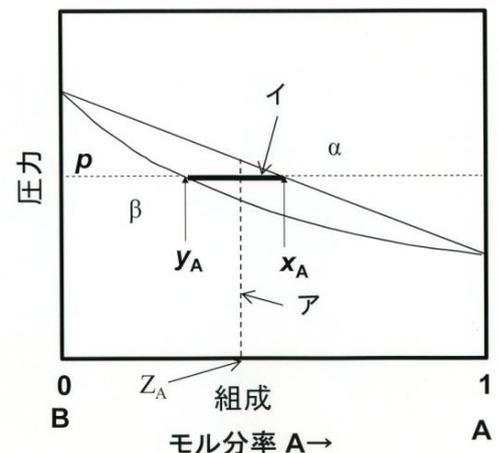


図 1 B-A 2 成分系の圧力-組成図.

問題 3.1.3.  $n = n_\alpha + n_\beta$  であることから, 系全体の A 原子数は  $n z_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A$  とも表すことができる. この関係式と問題 3.1.2. の解答の関係式とを組み合わせ, てこの規則を導け. (5 点)

問題 3.2 図 2 に Ge-Si 2 成分系温度-組成図を示した. この相図を読み取り, 以下の設問に答えよ.

問題 3.2.1. まず,  $1700 \text{ K}$  において, 組成が  $60 \text{ mol\%Si}$  -  $40 \text{ mol\%Ge}$  の液相(融液)を溶製した. この液相を  $1500 \text{ K}$  まで冷却したときの固相(固溶体)および液相の Ge 濃度を解答せよ. (5 点)

問題 3.2.2. 問題 3.2.1. のときの固相の原子数,  $n_{(s)}$ , と液相の原子数,  $n_{(l)}$ , の比を解答せよ. (5 点)

問題 3.2.3. 問題 3.2.1. のときの自由度,  $F$ , を記せ. また, この  $F$  に基づき, 温度と組成が独立に可変であるか否か答えよ. (5 点)

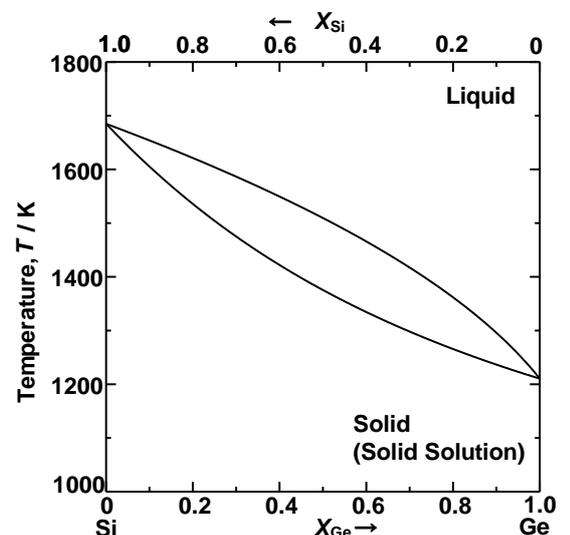


図 2 Si-Ge 2 成分系温度-組成図.

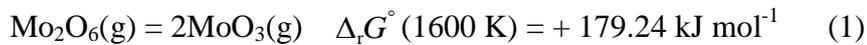
2013.8.5

平成25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。また,  $2.303 \log x = \ln x$  とする。

問題 1 1600 K における, 三酸化モリブデンの気体分子二量体,  $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{g})$ , と単量体,  $\text{MoO}_3(\text{g})$ , との平衡を式(1)に示した。この平衡の標準反応ギブズエネルギー,  $\Delta_r G^\circ$  (1600 K), を  $179.24 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$  とする。全圧を 1 bar とする。以下の設問に答えよ。(40 点)



問題 1.1.  $\Delta_r G^\circ$  と平衡定数,  $K$ , との関係式を記述せよ。(5 点)

答え  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$  (5 点)

問題 1.2.  $\log K$  および  $K$  を求めよ。(5 点)

解  $\log K = -5.85$

$$K = 10^{-5.85} = 1.41 \times 10^{-6} \text{ (5 点)}$$

ほとんど解離しない

問題 1.3.  $\text{Mo}_2\text{O}_6$  (g) のモル数を  $n$ , 解離度を  $\alpha$  としたとき, 平衡状態での  $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{g})$  および  $\text{MoO}_3(\text{g})$  のモル分率を求めよ。(5 点)

解

$$\begin{aligned} X_{\text{Mo}_2\text{O}_6} &= \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} \\ &= \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad (3 \text{ 点}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{\text{MoO}_3} &= \frac{2\alpha n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} \\ &= \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad (2 \text{ 点}) \end{aligned}$$

問題 1.4. 全圧を  $p$  とすると、解離度  $\alpha$  が平衡定数  $K$  の関数として式(2)で表されることを証明せよ. (5 点)

$$\alpha = \left( \frac{1}{1 + \frac{4p}{Kp^\circ}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

答え

$$\begin{aligned} P_{\text{Mo}_2\text{O}_6} &= X_{\text{Mo}_2\text{O}_6} p \\ P_{\text{MoO}_3} &= X_{\text{MoO}_3} p \\ K &= \frac{\left( \frac{P_{\text{MoO}_3}}{p^\circ} \right)^2}{\frac{P_{\text{Mo}_2\text{O}_6}}{p^\circ}} \\ &= \frac{P_{\text{MoO}_3}^2}{P_{\text{Mo}_2\text{O}_6} p^\circ} \\ &= \frac{X_{\text{MoO}_3}^2 p^2}{X_{\text{Mo}_2\text{O}_6} p p^\circ} \\ &= \frac{\left( \frac{2\alpha}{1+\alpha} \right)^2 p^2}{\left( \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right) p p^\circ} \\ &= \frac{4\alpha^2 p^2}{(1-\alpha) p p^\circ} \\ &= \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \times \frac{p}{p^\circ} \\ &= \frac{4\alpha^2 \left( \frac{p}{p^\circ} \right)}{(1-\alpha)^2} \\ \therefore K &= \frac{4\alpha^2 \left( \frac{p}{p^\circ} \right)}{(1-\alpha)^2} \end{aligned}$$

したがって、 $\alpha = \left( \frac{1}{1 + \frac{4p}{Kp^\circ}} \right)^{\frac{1}{2}}$  (5 点)

問題 1.5 解離度  $\alpha$  を求めよ. (5 点)

$$\alpha = \left( \frac{1}{1 + \frac{4p}{Kp^\circ}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left( \frac{1}{1 + \frac{4 \times 1[\text{bar}]}{1.41 \times 10^{-6} \times 1[\text{bar}]}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.0005939 (= 0.0594 \% = 5.94 \times 10^{-2} \%) \quad (5 \text{ 点})$$

ほとんど解離しない

問題 1.6. 圧力が低下すると平衡はどちらの方向に傾くか答えよ. (5 点)

解答

右辺に傾き, 解離度,  $\alpha$ , が増加し, 圧力の低下を抑制する方向に傾く. (5 点)

問題 1.7. 温度が上昇すると平衡はどちらの方向に傾くか答えよ. この反応は吸熱反応である. (5 点)

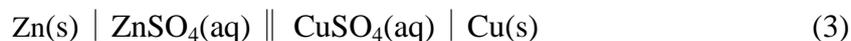
解答

吸熱反応であるため, 高温であるほど右辺に傾き, 解離度,  $\alpha$ , が上昇する. (5 点)

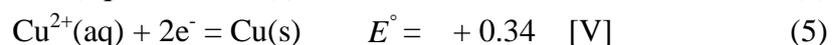
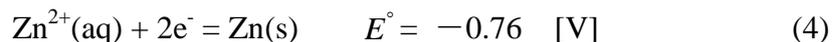
問題 1.8. 問題 1.6 および問題 1.7 のように系に攪乱を加えた場合に平衡がある向きに移動することについて述べた原理を何というか? (5 点)

解答 ルシャトリエの原理 (5 点)

問題 2 式(3)に示したダニエル電池の起電力について以下の設問に答えよ. (30 点)



ただし, 298 K における  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  の標準電位,  $E^\circ$ , を式(4)および (5)に示した.



問題 2.1. 式(4)および式(5)で定義される  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  の標準反応ギブズエネルギー,  $\Delta_r G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ , および,  $\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ , を, ファラデー定数,  $F$ , を用いて表せ. (5 点)

答え

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= -2 E^\circ F \\ &= -2 \times (-0.76) \times F \\ &= 1.52 F \quad (3 \text{ 点})\end{aligned}$$

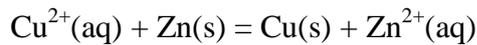
$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= -2 E^\circ F \\ &= -2 \times (+0.34) \times F \\ &= -0.68 F \quad (2 \text{ 点})\end{aligned}$$

別解 数値を代入した計算も可

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= -2 E^\circ F \\ &= -2 \times (-0.76 \text{ V}) \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \\ &= 146.66 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= -2 E^\circ F \\ &= -2 \times (+0.34 \text{ V}) \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \\ &= -65.61 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

問題 2.2. ダニエル電池の全電池反応を記述せよ. (5 点)

答え (5)−(4)



問題 2.3. ダニエル電池の  $E^\circ$  を, 解答せよ. (5 点)

解答

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \Delta_r G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= -0.68 F - 1.52 F \\ &= -2.2 F \\ E^\circ &= -\frac{\Delta_r G^\circ}{\nu F} \\ &= -(-2.2 F)/2F = 1.10 \text{ [V]} \quad (5 \text{ 点})\end{aligned}$$

別解 数値を代入した計算も可

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \Delta_r G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= -212.27 \text{ [kJ mol}^{-1}] \\ E^\circ &= -\frac{\Delta_r G^\circ}{\nu F} \\ &= -(-212.27 \times 1000 \text{ [J]}) / (2 \times 96485 \text{ [C mol}^{-1}]) \\ &= 1.10 \text{ [V]}\end{aligned}$$

問題 2.4. ダニエル電池の全電池反応のネルンストの式を記述せよ. (5 点)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}(\text{s})} a_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})}}{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} a_{\text{Zn}(\text{s})}}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})}}{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}} \quad (5 \text{ 点})$$

問題 2.5.  $\text{ZnSO}_4$  および  $\text{CuSO}_4$  の質量モル濃度,  $b$ , を, それぞれ,  $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$  および  $0.04 \text{ mol kg}^{-1}$  とする. これらの濃度における  $\text{ZnSO}_4$  および  $\text{CuSO}_4$  の平均活量係数,  $\gamma_{\pm}$ , を, それぞれ,  $0.74$  および  $0.15$  とする. 質量モル濃度標準状態での  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  の活量,  $a_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})}$ , および  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  の活量,  $a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}$ , を解答せよ. (5 点)

$$a_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})} = \gamma_{\pm} \left( \frac{b}{b^\circ} \right) = 0.74 \times 0.001 = 0.00074 \quad (3 \text{ 点})$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} = \gamma_{\pm} \left( \frac{b}{b^\circ} \right) = 0.15 \times 0.04 = 0.0061 \quad (2 \text{ 点})$$

問題 2.6. 溶液の濃度が問題 2.5. のときの起電力を求めよ. ただし, ファラデー定数,  $F$ , を  $9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とする. なお,  $1 \text{ J} = 1 \text{ CV}$  である. (5 点)

解答 
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})}}{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}}$$

$$= (1.1 \text{ [V]})$$

$$- (8.3145 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times 298 \text{ [K]} / 2 \times 96485 \text{ [C mol}^{-1}]) \ln (0.00074)/(0.0061)$$

$$= 1.13 \text{ [V]} \quad (5 \text{ 点})$$

問題 3 圧力—組成図および温度—組成図について以下の設問に答えよ. (30 点)

問題 3.1. ある物質 A を含む混合物の圧力—組成図とてこの規則に関する以下の問いに答えよ.

問題 3.1.1. 図のアおよびイの線をそれぞれ何というか? (5 点)

解答 ア: 定組成線 (3 点), イ: 連結線 (2 点)

問題 3.1.2. 系全体の A のモル分率が  $z_A$ , 圧力,  $p$ , において  $\alpha$  相と  $\beta$  相が平衡する.  $\alpha$  相中の A 原子と B 原子の総数を  $n_\alpha$ ,  $\alpha$  相中の A のモル分率を  $x_A$  とする. また,  $\beta$  相中の A 原子と B 原子の総数を  $n_\beta$ ,  $\beta$  相中の A のモル分率を  $y_A$  とする.  $\alpha$  相と  $\beta$  相からなる系全体の原子の総数を  $n$  とすると, 系全体の A 原子数は  $n \times z_A$  となる.  $n \times z_A$  と,  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$ ,  $x_A$ ,  $y_A$  との間に成り立つ関係を式で表せ. (5 点)

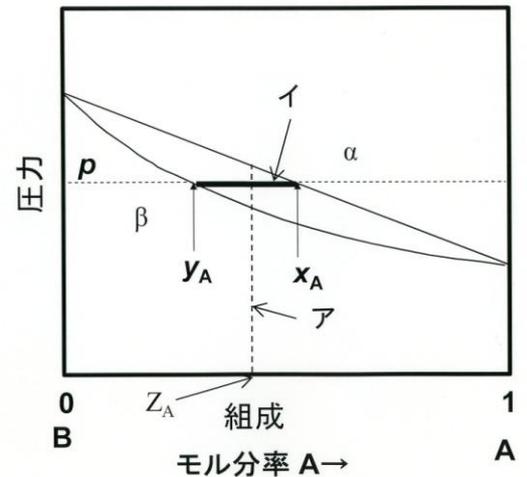


図 1 B—A 2 成分系の圧力—組成図.

解答 系全体の A 原子数,  $n z_A$ , は,  $n_\alpha x_A$  と  $n_\beta y_A$  を加えたものに等しい.

従って,  $n_{zA} = n_{\alpha}x_A + n_{\beta}y_A$  (5 点)

問題 3.1.3.  $n = n_{\alpha} + n_{\beta}$  であることから, 系全体の A 原子数は  $n_{zA} = n_{\alpha}z_A + n_{\beta}z_A$  と表すことができる. この関係式と問題 3.1.2. の解答の関係式とを組み合わせ, てこの規則を導け. (5 点)

解答  $n_{\alpha}x_A + n_{\beta}y_A = n_{\alpha}z_A + n_{\beta}z_A$  から,  $n_{\alpha}(x_A - z_A) = n_{\beta}(z_A - y_A)$  より  $n_{\alpha}/n_{\beta} = (z_A - y_A) / (x_A - z_A)$  がえられる. (5 点)

問題 3.2 図 2 に Ge-Si 2 成分系温度-組成図を示した. この相図を読み取り, 以下の設問に答えよ.

問題 3.2.1. まず, 1700 K において, 組成が 60 mol%Si-40 mol%Ge の液相(融液)を溶製した. この液相を 1500 K まで冷却したときの固相(固溶体)および液相の Ge 濃度を解答せよ. (5 点)

解答

固相 26 mol%Ge ( $X_{Ge(s)} = 0.26$ ) (3 点)

液相 52 mol%Ge ( $X_{Ge(l)} = 0.52$ ) (2 点)

問題 3.2.2. 問題 3.2.1 のときの固相の原子数,  $n_{(s)}$ , と液相の原子数,  $n_{(l)}$ , の比を解答せよ. (5 点)

解答

$$\begin{aligned} n_{(s)} : n_{(l)} &= (0.52 - 0.4) : (0.4 - 0.26) \\ &= 0.12 : 0.14 \quad (5 \text{ 点}) \end{aligned}$$

$$n_{(s)} / n_{(l)} = 0.86$$

問題 3.2.3. 問題 3.2.1 のときの自由度,  $F$ , を記せ. また, この  $F$  に基づき, 温度と組成が独立に可変であるか否か答えよ. (5 点)

圧力は一定なので示強変数は温度のみ

$$\begin{aligned} F &= C - P + 1 \\ &= 2 - 2 + 1 \\ &= 1 \end{aligned}$$

固相-液相 2 相平衡領域では温度を決めると組成は固定される. (5 点)

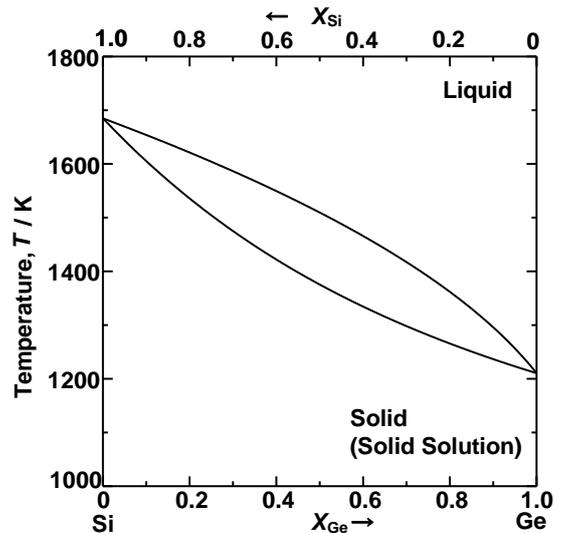


図 2 Si-Ge 2 成分系温度-組成図.