

2020年2月4日

2019年度 基本物理化学Ⅱ 期末試験問題 (16:10-17:40)

加納博文

計算用紙1枚と解答用紙1枚、問題用紙1部を配布しますので、配布されていない場合は監督者に知らせなさい。最初に解答用紙に学生証番号と氏名、科目名などを記入しなさい。試験は教科書・ノート等何も見てはいけません。また、計算機や携帯電話等記憶可能な機能を有する計時装置も机に置いてはいけません。時間がわからない場合は監督者に尋ねなさい。解答用紙は裏面も使いなさい。裏面を使わない場合は、減点します。それでも解答用紙が足りない場合は、監督者に連絡して解答用紙を追加してもらいなさい。

□1、□2、□3、□4 の4問と □5と □6 のどちらか1問、および□7と □8 のどちらか1問をそれぞれ選択し、全部で6問を解答用紙に答えなさい。問題は多くありますが、できるものから答えてください。30分経過後、試験終了者は退出してかまいません。

ただし、 T : 絶対温度、 p : 圧力、 V : 体積、 U : 内部エネルギー、 H : エンタルピー、 G : Gibbs エネルギー、 S : エントロピー、 k_B : Boltzmann 定数、 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 、 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ とする。

1] 以下の問いに答えよ。

1) 熱力学第三法則を説明せよ。

2) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$ を示せ。

2] 以下の問いに答えよ。

1) 完全気体において内圧 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ が、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ であることを導け。

2) ファンデルワールスの状態方程式 $\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ が成り立つ気体の内圧を求めよ。

3] 図1は、600°Cから900°Cにおける水素と二酸化炭素が一酸化炭素と水になる気相反応の平衡定数の測定値を示す。この図から温度 T における反応の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G^\ominus$ 、

標準エンタルピー変化 $\Delta_r H^\ominus$ 、標準エントロピー

変化 $\Delta_r S^\ominus$ を求める方法を、適切な式を記述し

ながら説明せよ。ただし、具体的な数値計算は必要ない。

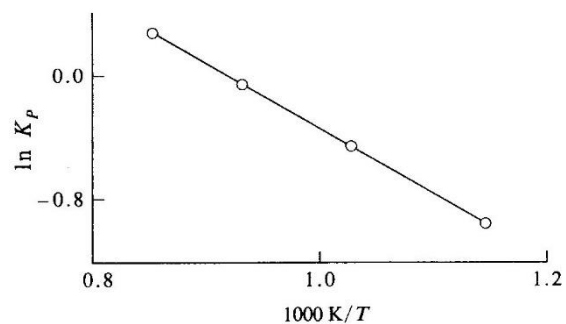


図1 600°Cから900°Cまでの範囲における反応 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の $\ln K_p(T)$ の $1/T$ に対するプロット。丸は実験データ。

4] 相平衡について、以下の問いに答えよ。

1) 二酸化炭素の縦軸 p - 横軸 T の相図を描き、すべての重要な点や相の名称がわかるように記入せよ。

2) 気体を完全気体として考え、気体のモル体積は液体のモル体積に比べ非常に大きいとして、 p - T 相図中の圧力 p と温度 T の関係である気液共存線を表す Clausius-Clapeyron 式として、 $\ln p$ を T の関数で表せ。ただし、ここで考えている温度範囲での蒸発エンタルピーは一定とみなせる。

5] 次の問いに答えよ。

1) 理想溶液の定義を述べよ。

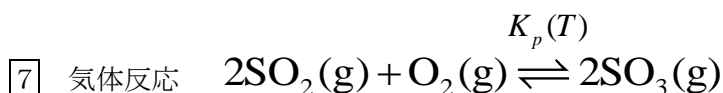
2) 2つの純粋液体成分1と2が理想混合して理想溶液となる場合、混合ギブズエネルギー変化

$\Delta_{mix}G^\ominus$ 、混合エンタルピー変化 $\Delta_{mix}H^\ominus$ 、および混合エントロピー変化 $\Delta_{mix}S^\ominus$ それぞれを、2つの成分のモル数 n_1, n_2 とモル分率 x_1, x_2, R, T を用いて表せ。

- 3) 純粋液体 A と B が混合して得られる理想溶液の場合、その混合の様式は、完全気体 C と D が混合完全気体を形成する場合とは異なる。その内容について、分子の性質（2つある）などに触れながら説明せよ。

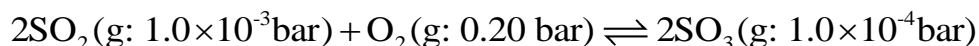
6) 束一的性質について以下の問いに答えよ。

- 1) 束一的性質とは何か、説明せよ。
- 2) その性質の一つを挙げて、溶液の平衡を表す条件式を示せ。
- 3) 2)の条件式をもとに、その最終結果を具体的に導け。導出過程も詳細に示せ。



の平衡定数は 960 K で $K_p=10$ である。この温度で以下に示すようにそれぞれ括弧の中の圧力だけ存在するとき、 $\Delta_r G$ を求め反応が自発的に進行する方向を理由とともに示せ。

ここで $\ln 2 = 0.70$ 、 $\ln 5 = 1.6$ および $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ である。ここで標準圧力 $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ とする。



8) 以下の問いに答えよ。

- 1) 半反応 (a): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$ 標準電極電位 $E^\ominus(\text{a}) = +0.340 \text{ V}$
 半反応 (b): $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$ $E^\ominus(\text{b}) = +0.522 \text{ V}$
 と表せるとき、半反応 (c): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$ の標準電極電位 $E^\ominus(\text{c})$ は何 V か、求めよ。計算過程もかけ。

- 2) 電池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ のカソード電極とアノード電極において進行するそれぞれの反応と、電池全体の反応式をそれぞれかけ。