

2021年2月2日

2020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問全部と 5Aと 5B のどちらか1問、および6Aと 6B 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, R は気体定数, 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。

また、数値計算には以下の定数を用いなさい。 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $k_B = 1.4 \text{ J K}^{-1}$ 、アボガドロ定数

$N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

1] 以下の問いに答えよ。

1) 熱力学第1法則について $dU = TdS - pdV$ と表せる。このように U の自然な変数は、 S と V である。 dH, dA および dG に対してこのような形でそれぞれ表せ。

2) 完全気体において内圧 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ であることを、熱力学関係式を用いて導け。

2] 以下の問いに答えよ。

1) 熱力学関係式 $G = H - TS$ を用いて、Gibbs-Helmholtz の式 $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$ を導け。

2) 化学平衡に対する van't Hoff の式を導け。

3) 二つの異なる温度 T_1 と T_2 においてある化学平衡が成り立つとき、 T_1 における平衡定数 $K(T_1)$ を T_2 における $K(T_2)$ を用いて表せ。ただし、この温度範囲でエンタルピー変化は一定であるとする。

3] 以下の問いに答えよ。

1) 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ことができる。これを表す式として、 $\ln p$ を T の関数で表せ（積分して得られる形）。ただし、この温度範囲での蒸発エンタルピーは一定とみなせる。

2) 一定圧力下において低温から温度を上げていくと、固体が融解し液体となり、さらに蒸発して気体となる。これら2つの相変化に伴い、ギブスの自由エネルギー変化 ΔG 、エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS がどのように変化するか、横軸を温度 T として、それぞれ図示せよ。ただし、融解における変化と蒸発における変化の程度の違いについて説明し、はっきり分かるように図示せよ。

4] 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

(1) 混合ギブズエネルギー変化、混合エンタルピー変化、混合エントロピー変化を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。

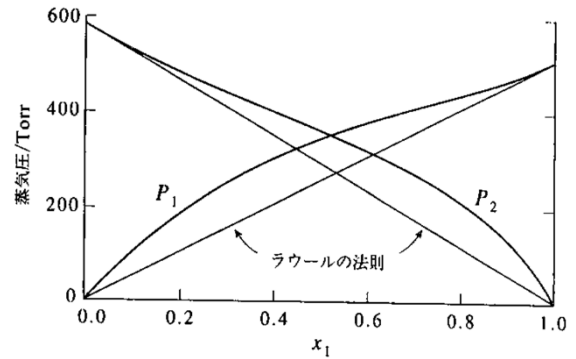
(2) 純粋液体 A と B が混合して得られる理想溶液の場合、その混合の様式は、完全気体 C と D が混合完全気体を形成する場合とは異なる。その内容について、分子の性質（2つある）などに触れながら説明せよ。

5A 以下の問いに答えよ。

- 1) 実在気体の理想性からのずれ（非理想性）を表すパラメータを2つあげ、それぞれどのように非理想性を表すか、述べよ。
- 2) 束一的性質のうち、一つの性質について式を詳細に導出せよ。

5B 右図は、理想溶液からのずれを記述している。

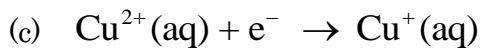
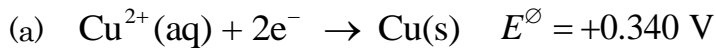
- (1) その要因を2つの物質間の相互作用に触れながら説明せよ。
- (2) 次にラウールの法則とヘンリーの法則についてそれぞれ式を書いて内容を説明し、それぞれの状態が標準状態として取られる場合について、図のどの部分に対応するかを示せ。



25°Cにおける二硫化炭素-ジメチルケシメタン溶液の蒸気圧図。

6A 以下の問いに答えよ。

- 1) 以下の反応 a) と b) の標準電極電位をもとに、反応 c) の標準電極電位を求めよ。



- 2) 電池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^{+}(\text{aq}) || \text{Ag}^{+}(\text{aq}) | \text{Ag}(\text{s})$ の各電極での反応を示せ。

- 3) 2)の電池の $E_{\text{cell}} = +0.80 \text{ V}$ の時、反応 $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ の標準モルギブスエネルギー

$\Delta_r G^{\ominus}$ は何 kJ/mol か求めよ。

6B 以下の問いに答えよ

- 1) イオン雰囲気とは何か説明せよ。
- 2) デバイヒュッケルの極限法則について説明せよ。