

2024年 1月 23日

2023年度 基本物理化学Ⅱ 期末試験問題 (14:30-16:00)

加納博文

計算用紙 1 枚と解答用紙 1 枚および問題用紙 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。できる限り 1 枚の解答用紙にしたいのですが、あまりにも小さな字で解答することは避けてください。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 から 6 の 6 問全部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, A : Helmholtz エネルギー, 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 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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、このように自然な変数を用いた形でそれぞれ表せ。

√ 2) 4つの Maxwell の関係式を書け。

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) 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自然対数 $\ln K_p$ を温度 T の逆数にプロットした図である。この図において、プロットは直線となることから実験における温度範囲では反応のエンタルピー変化 $\Delta_r H^\ominus$ は温度に依存しないことを示す。 $\Delta_r H^\ominus$ が温度に依存しない場

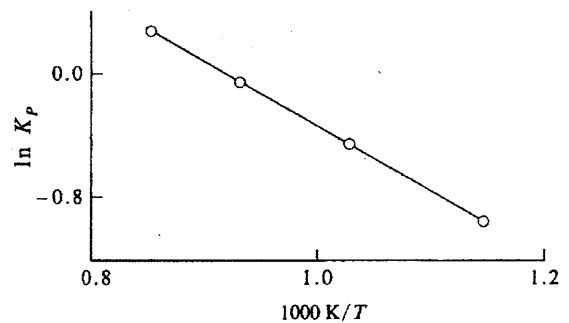


図1 600°Cから900°Cまでの範囲における反応 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の $\ln K_p(T)$ の $1/T$ に対するプロット。丸は実験データ。

合、反応のエントロピー変化 $\Delta_r S^\ominus$ も依存しない。すなわち、異なる温度 T_1 と T_2 に対して

$\Delta_r H^\ominus(T_1) = \Delta_r H^\ominus(T_2)$ ならば $\Delta_r S^\ominus(T_1) = \Delta_r S^\ominus(T_2)$ となるはずである。このことを適切な式を記述しながら証明せよ。

3 以下の問いに答えよ。

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、 p - T 相図中の気液共存線を表す Clausius-Clapeyron 式として、 $\ln p$ を T の関数で表せ。ただし、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、また、ここで考えている温度範囲での蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}} H^\ominus$ は一定とみなせるものとする。

4 以下の問いに答えよ。

1) 平衡におかれた系が擾乱を受けたとき、系はその擾乱の効果を最小化するように応答する。

気体の分解反応 $A \longleftrightarrow 2B$ が平衡にある時、加圧すると全圧 P が小さくなるように左方向に反応が進む。初期状態の物質量を $A: n \text{ mol}; B: 0 \text{ mol}$ としたとき、反応の進行状態を解離度 α を使って記述できる。上記反応の平衡定数を K とするとき、

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4P/K} \right)^{1/2} \text{ となることを示せ。ただし、 } p^\ominus = 1 \text{ bar であり式には表していない。}$$

± 2 K^{1/2} K^{1/2}

2) 上記の反応の平衡定数 K 、また、それぞれの化学ポテンシャルを

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln(p_A/p^\ominus) \text{ および } \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(p_B/p^\ominus) \text{ とする。ここで、 } \mu_i^\ominus, p_i \text{ はそれぞれ}$$

i 成分 ($i=A$ および B) の標準化学ポテンシャルと分圧であり、また $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ として省いている。

μ_A や μ_B , p_A , p_B を答えに用いないで、 μ_A^\ominus , μ_B^\ominus , R と T のみを用いて、 K を表せ。

イオンに
平衡
Zn²⁺ Cu

5 以下の問いに答えよ。

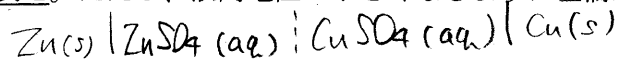
1) 2つの純粋液体成分 1 と 2 が理想混合して理想溶液となる場合、混合ギブズエネルギー変化 $\Delta_{\text{mix}} G$ 、混合エンタルピー変化 $\Delta_{\text{mix}} H$ 、混合エントロピー変化 $\Delta_{\text{mix}} S$ を 2つの成分のモル数 n_1, n_2 とモル分率 x_1, x_2 , R, T を用いて表せ。

2) 束一的性質のうち凝固点降下について、質量モル濃度を用いた式を詳細に導出せよ。また、凝固点降下定数がどんな物性値からなるか示せ。

6 以下の問いに答えよ。

Zn Cu

1) ダニエル電池を電池の標記法に従い表せ。ただし、液間電位が小さくなるように塩橋がある電池を考えよ。



2) ダニエル電池の各電極での反応をそれぞれ半反応で表わし、それらの反応に対する電極電位を参考資料の値から答えよ。それらの値からダニエル電位の標準電池電位を求めよ。

3) 電池 $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$ の $E_{\text{cell}} = +0.80 \text{ V}$ の時、金属 Ag のイオン化反応の逆反

応 ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag(s)}$) の標準モルギブズエネルギー変化が $\Delta_r G^\ominus = -\Delta_r G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq})$ とな

ることを明らかにし、この値が何 kJ/mol か計算せよ。

表 10・7 298K における標準電位. (a)電気化学系列順

還元半反応	E°/V	還元半反応	E°/V
強く酸化する			
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.16
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2.07	$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0.07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05	$Tl^{4+} + e^- \rightarrow Tl^{3+}$	0.00
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^+$	+1.98	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0, 定義により
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1.81	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.04
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.78	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.08
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1.69	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1.67	$In^+ + e^- \rightarrow In$	-0.14
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	-0.15
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.23
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0.28
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1.51	$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	-0.34
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.40	$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	-0.34
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	$Tl^{3+} + e^- \rightarrow Tl^{2+}$	-0.37
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23	$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	-0.40
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1.23	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.41
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09	$In^{3+} + 2e^- \rightarrow In^+$	-0.44
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0.97	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0.48
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0.96	$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	-0.49
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92	$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	-0.61
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.74
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.86	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80	$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	-0.81
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0.79	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	-0.91
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	-1.19
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	-1.63
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56	$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	-1.79
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.36
$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0.53	$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	-2.48
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2.52
$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40	$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-2.89
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.91
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36	$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	-2.92
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-2.92
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	-2.93
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.22	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.93
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0.20	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

0.34
0.76

1.10