

[物理化学標準]

以下の問 (1), (2) に答えよ. 途中の過程も記すこと.

(1)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  の平衡反応に関する以下の問(a)~(g)に答えよ.

- (a) 圧力  $P$ , 物質量  $a$  の気体の  $\text{N}_2\text{O}_4$  が,  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  の反応により平衡に達した. このとき,  $\text{N}_2\text{O}_4$  の解離度を  $\xi$  とする. 圧平衡定数を  $K_p$  としたとき, 平衡達成時の解離度  $\xi$  および  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の物質量を  $a, P, K_p$  を用いて表せ.
- (b)  $\text{N}_2\text{O}_4$  および  $\text{NO}_2$  の平衡時の化学ポテンシャルをそれぞれ  $\mu_A, \mu_B$  とする.  $\text{N}_2\text{O}_4$  の  $\xi$ , 気体定数  $R$ , 温度  $T$  および始状態での化学ポテンシャル  $\mu_A^0, \mu_B^0$  を用いて,  $\mu_A, \mu_B$  を表せ.
- (c)  $\xi$  を用いてこの系の Gibbs 自由エネルギーを表せ.
- (d) 平衡時における  $\xi$  の満たす条件式を記せ.
- (e) この反応の標準状態 ( $25^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) における反応エンタルピー  $-\Delta_r H^\circ$ , 反応エントロピー  $-\Delta_r S^\circ$ , および反応 Gibbs 自由エネルギー  $-\Delta_r G^\circ$  を有効数字 2 桁で求めよ. ただし,  $\text{N}_2\text{O}_4$  および  $\text{NO}_2$  の標準生成エンタルピーは, それぞれ  $9.2$  および  $33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  とする.  $\text{N}_2\text{O}_4$  および  $\text{NO}_2$  の標準モルエントロピーは, それぞれ  $304$  および  $240 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする.
- (f) この解離平衡反応は吸熱反応か, 発熱反応か, 理由とともに答えよ.
- (g) 無次元化した圧平衡定数を  $K_p^0$  とする.  $\Delta_r G^\circ$  を用いて  $K_p^0$  を表せ. さらに,  $K_p^0$  の値として最も近いものを以下の選択肢から選び, 導出過程とともに答えよ. ただし, 気体定数は,  $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とする. 必要があれば,  $\ln x = 2.3 \log_{10} x$  の関係を用いよ.
- (選択肢)  $10^{-10}, 10^{-5}, 10^{-1}, 10^1, 10^5, 10^{10}$

(2) 図 1 に示す水の状態図に基づいて, 以下の問(h)~(j)に答えよ.

- (h) 気相と液相が平衡状態にあるとき, 温度  $T$  を下げたときの圧力  $P$  の変化は OA 線に沿って変化することを Gibbs の相律に基づいて説明せよ.
- (i) 気相と液相の平衡状態ではそれぞれの化学ポテンシャル  $\mu_{\text{gas}}(P, T), \mu_{\text{liquid}}(P, T)$  が釣り合っている. このことから, 各相のエントロピー  $S$  と体積  $V$  について以下の関係式を導け.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{liquid}}}{V_{\text{gas}} - V_{\text{liquid}}}$$

- (j) 大気圧,  $0^\circ\text{C}$  において, 氷の密度が水より低い理由を氷の結晶構造に基づいて説明せよ. そして, このことに基づいて, 水の状態図における固液境界線の傾きが負になることを説明せよ.

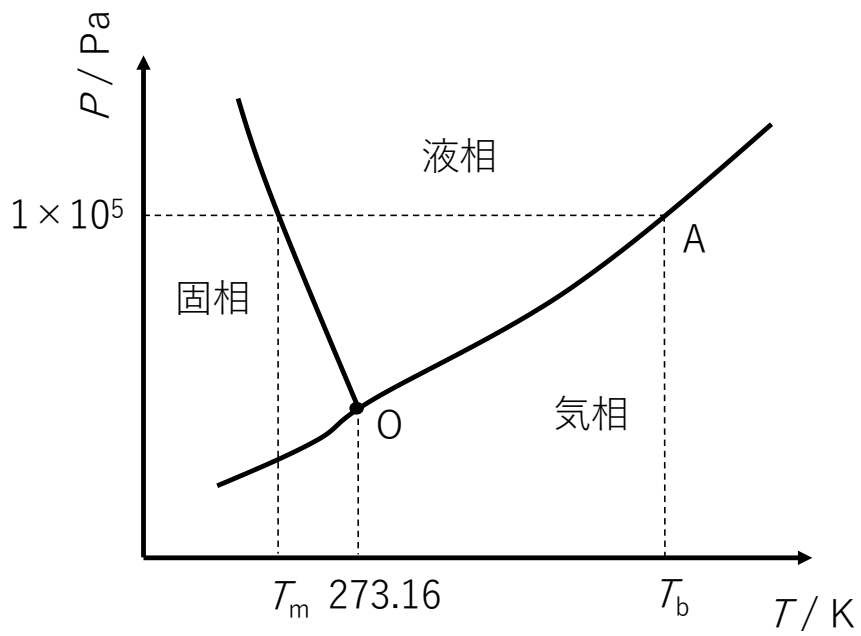


図 1. 水の状態図.  $T_m$ ,  $T_b$  はそれぞれ大気圧での氷の融解温度, 水の沸騰温度を示す.

[Physical Chemistry: Standard]

Answer problems (1) and (2). Show the interim progresses to answer for each problem.

- (1) Answer problems (a) through (g) about the equilibrium reaction  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ .
- (a)  $\text{N}_2\text{O}_4$  gas in amount of substance  $a$  under pressure  $P$  reached equilibrium by the reaction  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . The degree of dissociation of  $\text{N}_2\text{O}_4$  is defined as  $\xi$ . The pressure equilibrium constant is defined as  $K_p$ . Express  $\xi$  and amount of substance of  $\text{N}_2\text{O}_4$  and  $\text{NO}_2$  in the equilibrium condition using  $a, P$ , and  $K_p$ .
- (b) The chemical potentials of  $\text{N}_2\text{O}_4$  and  $\text{NO}_2$  under the equilibrium condition are defined as  $\mu_A$  and  $\mu_B$ , respectively. Gas constant, temperature, and chemical potentials in the initial states are defined as  $R, T$ , and  $\mu_A^0, \mu_B^0$ , respectively. Express  $\mu_A$  and  $\mu_B$  using  $\xi, R, T, \mu_A^0$ , and  $\mu_B^0$ .
- (c) Express the Gibbs free energy of this system using  $\xi$ .
- (d) Answer the condition of  $\xi$  under the equilibrium condition.
- (e) Calculate the reaction enthalpy  $\Delta_r H^\circ$ , reaction entropy  $\Delta_r S^\circ$ , and reaction Gibbs free energy  $\Delta_r G^\circ$  in this reaction under the standard condition ( $25^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) by 2 significant digits. Here, standard formation enthalpies of  $\text{N}_2\text{O}_4$  and  $\text{NO}_2$  are given as 9.2 and 33.2  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectively. Standard molar entropies of  $\text{N}_2\text{O}_4$  and  $\text{NO}_2$  are given as 304 and 240  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectively.
- (f) Answer whether this reaction is endothermic or exothermic. Write also the reasons.
- (g) The pressure equilibrium constant renormalized to non-dimension is defined as  $K_p^0$ . Express  $K_p^0$  using  $\Delta_r G^\circ$ . Further, using the condition in problem (e), choose the most appropriate  $K_p^0$  value from following options and write the reason. The gas constant is  $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . If necessary, use the relation  $\ln x = 2.3 \log_{10} x$ .
- (options)  $10^{-10}, 10^{-5}, 10^{-1}, 10^1, 10^5, 10^{10}$
- (2) Answer problems (h) through (j) based on the phase diagram of water shown in Figure 1.
- (h) Under the equilibrium conditions between gas and liquid phases, the pressure  $P$  follows the OA curve with decreasing temperature  $T$ . Explain this fact using Gibbs phase rule.
- (i) Under the equilibrium conditions between gas and liquid phases, the chemical potentials of  $\mu_{\text{gas}}(P, T)$  and  $\mu_{\text{liquid}}(P, T)$  are balanced. From this fact, derive the following relation for entropy  $S$  and volume  $V$ .
- $$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{liquid}}}{V_{\text{gas}} - V_{\text{liquid}}}$$
- (j) Under the atmospheric pressure, explain the reason that the density of ice is lower than that of water from the viewpoint of structure in ice. Further, using this fact, explain the reason of negative slope in solid-liquid phase boundary in the phase diagram of water.

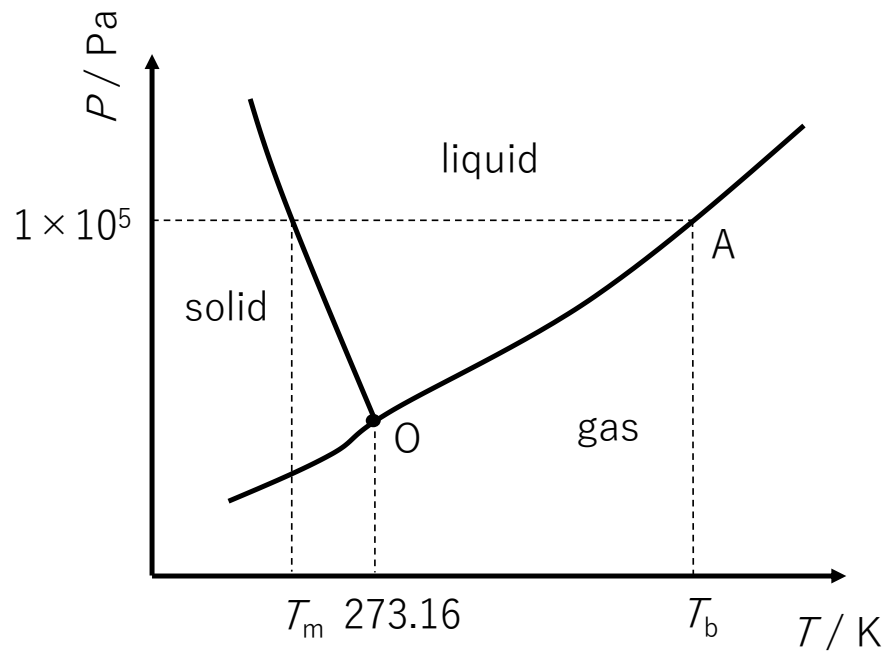


Figure 1. Phase diagram of water.  $T_m$  and  $T_b$  represent the melting temperature of ice and the boiling temperature of water, respectively, under the atmospheric pressure.