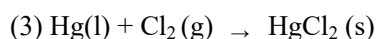
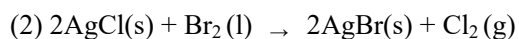
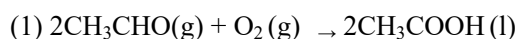


化学 C 2018 年度 演習 2

以下の設問に答えなさい。計算問題の解答は有効数字 3 桁で示し、必要に応じて単位をつけなさい。

- 以下の空欄に適する語句を入れなさい。
 実在気体では、分子が (①) するために (②) の法則からのずれを生ずる。分子間の反発は (③) を助け、引力は (④) を助ける。実在気体を圧縮すると (⑤) して (⑥) へ転移する。しかし、(⑦) 以上の温度では (⑥) が生じない。
- 1 mol の NH_3 を 0.851 dm^3 の容器に入れて 200.0°C に保持した。このときの圧力を (a) 完全気体、および (b) ファンデルワールス気体として計算しなさい。ただし、ファンデルワールス定数 $a = 4.25 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0374 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。また、 NH_3 の上記⑦の値を計算しなさい。
- 水蒸気の密度は、1 bar, 383 K で 0.5678 kg m^{-3} である。これらのデータから、水蒸気のモル体積 V_m と圧縮係数 Z を求めなさい。ただし、水の分子量を 18.0 とする。
- 298 K における以下の反応の標準反応エントロピー、標準反応エントロピー、標準反応ギブズエネルギーを求めよ。また、この中で発熱反応および自発的に起こる反応を示しなさい。



	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	$\text{PbO}(\text{s})$	$\text{HgCl}_2(\text{s})$	$\text{AgBr}(\text{s})$	$\text{Br}_2(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-484.5	-217.3	-224.3	-100.4	0	-166.2	0
$S_m^\circ / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	159.8	68.7	146.0	107.1	152.2	250.3	205.1
	$\text{Hg}(\text{l})$	$\text{AgCl}_2(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{l})$	$\text{Pb}(\text{s})$	
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0	-127.1	0	-110.5	-393.5	0	
$S_m^\circ / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	76.0	96.2	223.1	197.7	213.7	64.8	

- $\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ の反応について、298 K と 400 K の標準反応ギブズエネルギーと平衡定数を求めなさい。反応エンタルピーは温度に依存しないものと仮定する。
- 以下の文章において内容の正誤を判定せよ。正しい場合は解答欄に○を、誤りがある場合は間違っている場所を指摘し正しい語句を答えなさい。

(ア) 孤立系において自発的に進む反応では必ずエントロピーが増大する。

- (イ) 熱力学第 3 法則とは「すべての完全結晶のエントロピーは絶対零度において 0 である」という定理である。
- (ウ) 状態数は系がとりうる微視的な状態の数を表し、状態数が大きいほどエントロピーは大きくなる。
- (エ) 定圧過程における標準反応エンタルピーは、標準状態における物質の内部エネルギーに対応しており、単位は kJ である。
- (オ) 一般に気体と固体のエントロピーを比較すると固体のエントロピーの方が大きい。
7. 活性化エネルギーが 159 kJ の反応において、温度が 25°C から 35°C になると反応速度は何倍になるか求めなさい。
8. 0°C における反応 $A \rightarrow B$ において、A の初期濃度が 0.63 mol/dm^3 であり、20 秒後、40 秒後、100 秒後では、それぞれ、0.41, 0.30, 0.17 mol/dm^3 であった。この反応次数を推定し、反応速度定数および半減期を求めなさい。
9. 0 次反応の反応速度式を濃度 C 、時間 t 、反応速度定数 k を用いて示しなさい。また、半減期 $t_{1/2}$ を求めなさい。
10. 定圧下での平衡状態における平衡定数と温度の関係は次のファントホフの式であらわされる。この式を以下のようにして導出した。空欄に当てはまる式を答えなさい。

$$\frac{d \ln K}{d (1/T)} = - (\Delta H / R)$$

平衡状態における平衡定数 K は反応前後の標準反応ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G$ によって決まる。このとき、平衡定数 K と標準反応ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G$ の関係は (①式) であらわされる。一方、定圧反応における標準反応ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G$ と標準反応エンタルピー変化 $\Delta_r H$ 、標準反応エントロピー変化 $\Delta_r S$ の関係は (②式) であらわされる。そこで、(①式) を (②式) に代入して整理すると $\ln K =$ (③式) という式が得られる。この式の両辺を $1/T$ で微分することで定圧下におけるファントホフの式が得られる。

11. 中心金属が Fe^{3+} (Fe : 原子番号 26) の八面体構造の錯体において、結晶場が弱い場合と強い場合の結晶場安定化エネルギー CFSE および不対電子数を示しなさい。
12. (1) HI のイオン間距離を 161 pm として双極子モーメントを計算しなさい。ただし、以下の数値を用いること。 $1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 電子の電荷量 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
 (2) 実際に測定された双極子モーメントは 0.38 D であった。(1)の結果と比較し、HI のイオン性を示しなさい。

1. ① 相互作用, ② 完全気体

③ 膨張, ④ 圧縮

⑤ 凝縮, ⑥ 液体

⑦ 臨界点,

2. (a) 46.2 bar

(b) 42.5 bar

⑦の値 405 K

3. $V_m = 3.17 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$Z = 0.996$

4.

(1) $\Delta_r H^\ominus = -637 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\ominus = -386 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r G = -522 \text{ kJ mol}^{-1}$

(2) $\Delta_r H^\ominus = 53.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\ominus = 92.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r G = 25.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3) $\Delta_r H^\ominus = -224 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\ominus = -153 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r G = -179 \text{ kJ mol}^{-1}$

4. 発熱反応: (1), (3)

自発的に起こる反応: (1), (3)

5.

298 Kのとき

$\Delta_r G^\ominus = -69.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

$K = 1.40 \times 10^{12}$

400 Kのとき

$\Delta_r G^\ominus = -70.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

$K = 1.63 \times 10^9$

6. ア ☐

イ エンタルピー → エントロピー

ウ ☐

エ $\text{kJ} \rightarrow \text{kJ mol}^{-1}$

オ 固体 → 気体

7. 8.03 倍

8. 反応次数: 2次反応

$$k = \underline{4.26 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = \underline{36.3 \text{ s}}$$

9. 反応速度式: $C - C_0 = -kT$

$$t_{1/2} = \underline{C_0/2k}$$

10. ① $RT \ln K = -\Delta G$

② $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

③ $-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$

11.

弱い結晶場

CFSE 4 Dq

不対電子数 4

強い結晶場

CFSE 24 Dq

不対電子数 0

12. $\mu_{\text{permanent}} = \underline{7.73 \text{ D}}$

イオン性: 0.0492