

化学 C 2017 年度 期末試験問題

以下の設問に答えよ。解答は解答用紙の指定欄に記入すること。有効数字 3 桁で示せ。また、すべての計算問題の解答には単位をつけて答えよ。

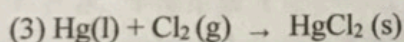
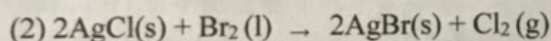
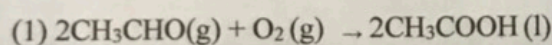
1. 以下の空欄に当てはまる語句を示せ。

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) へ転移しない。

2. 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せよ。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 の大問 1, (7) の値を計算せよ。

3. 水蒸気の密度は、1 bar, 383 K で 0.5678 kg m^{-3} である。この条件における水蒸気のモル体積 V_m と圧縮係数 Z を求めよ。ただし、水の分子量を 18.0 とする。

4. 298 K における以下の反応の標準反応エントロピー、標準反応エンタルピー、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せ。



	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	$\text{PbO}(\text{s})$	$\text{HgCl}_2(\text{s})$	$\text{AgBr}(\text{s})$	$\text{Br}_2(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H / \text{kJ mol}^{-1}$	-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
	$\text{Hg}(\text{l})$	$\text{AgCl}(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Pb}(\text{s})$	
$\Delta_f H / \text{kJ mol}^{-1}$	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	

5. $\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 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よ。反応エンタルピーは温度に依存しないものと仮定する。

6. 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よ。

(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タル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、状態数が多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変化に対応しており、単位は J 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 kJmol^{-1} 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よ。
8. 0°C における反応 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 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よ。
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 を用いて示せ。また、半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。
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示せ。

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

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 $\Delta_r G^\circ$ 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 $\Delta_r G^\circ$ 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 $\Delta_r G^\circ$ と標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ 、標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ 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^{2+} (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せ。
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せよ。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 のイオン性を示せ。