

2015 年度 演習 2

1. 実在気体の状態方程式は次のように表される。ここで定数 a と b が示すものを述べなさい。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

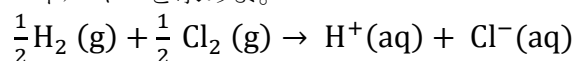
2. 液体ベンゼン、気体ベンゼンの標準生成エンタルピー、標準エントロピーは次のようになっている。

$$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) : \Delta_f H^\ominus = 49.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\ominus = 173.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) : \Delta_f H^\ominus = 82.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\ominus = 269.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

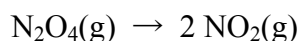
標準状態においてベンゼンの蒸発が自発的に起こるか判断しなさい。

3. 25°Cにおける以下の反応の標準反応ギブズエネルギーは $-131.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。Cl⁻の標準生成ギブズエネルギーを求めよ。



4. N₂O₄ と NO₂ の標準生成ギブズエネルギーは、+97.89 kJ/mol、+51.31 kJ/mol、標準生成エンタルピーは、+9.16 kJ/mol、+33.18 kJ/mol である。

次の反応の 298 K および 373 K における平衡定数 K を求めよ。



5. 水素とヨウ素が反応すると、一部がヨウ化水素になり平衡状態になる。各物質の標準生成エンタルピー、標準エントロピーは次のようになっている。

$$\text{I}_2(\text{s}) : \Delta_f H^\ominus = 0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\ominus = 116.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) : \Delta_f H^\ominus = 0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\ominus = 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{HI}(\text{g}) : \Delta_f H^\ominus = 26.48 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\ominus = 206.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- (1) 標準状態における反応ギブズエネルギーを求め、水素とヨウ素からヨウ化水素ができる反応が自発的に進行するか判断しなさい。
- (2) 標準状態における平衡定数を求めよ。
- (3) 平衡状態における各物質の濃度を求めよ。

6. A→B の反応について次の問に答えなさい。

(a) この反応が 1 次反応であるときの反応速度式を示しなさい。ただし、時間 t のときの A の濃度を $[A]$ 、 $t=0$ のとき、 $[A] = [A]_0$ とする。

(b) 反応物 A を 100°C で分解させると、反応開始後 1 min で初濃度の半分に減少した。この温度における反応速度定数を求めなさい。

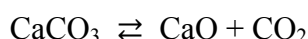
(c) 10 min 後に何%の A が未反応のまま残っているか？

7. ある反応 $A \rightarrow B$ において、物質 A の濃度が時間と共に次のように変化した。

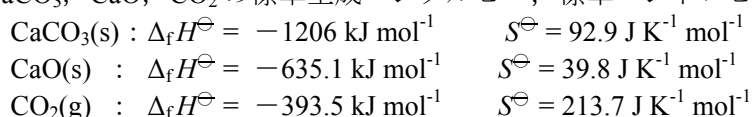
t / s	0	20	40	60	80	100
$[A] / \text{mol dm}^{-3}$	0.63	0.41	0.30	0.24	0.20	0.17

この反応の反応次数、反応速度定数、半減期を求めなさい。

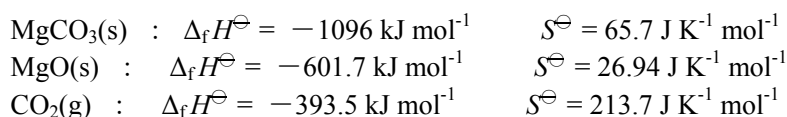
8. 25°C 付近での溶液反応は、一般に温度を 10°C 上げると反応速度定数が 2 倍になると言われている。このような反応の活性化エネルギーを求めなさい。
9. 1.0 mol の He が完全気体(a)およびファンデルワールス気体(b)としてふるまうと考える。 0°C で 22.7 dm^3 の容器に入っている場合(f), あるいは, 2000 K で 100 cm^3 の容器に入っている場合(i), それぞれの圧力を求めよ。ただし, $a : 0.0341 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-2}$, $b : 2.38 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。
10. ある気体の 273 K における第 2 ビリアル係数 B は $-27.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。第 3 ビリアル係数は無視できるものとしてこの気体の 10 bar での圧縮因子を求めよ。
11. 標準状態における次の反応の標準反応エンタルピーと標準反応エントロピーを求め、 CaCO_3 と CaO のどちらが安定に存在するか述べよ。



CaCO_3 , CaO , CO_2 の標準生成エンタルピー, 標準エントロピーは次の通りである。



12. MgCO_3 , MgO , CO_2 の標準生成エンタルピー, 標準エントロピーは次の通りである。



- (1) 標準状態において $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{MgCO}_3$ という反応が, 自発的に左右どちらに進行するか判断せよ。
- (2) 定圧環境下において, 温度を高くしていった場合 MgO と MgCO_3 のどちらがより多く生成するか答えなさい。ただし計算に基づく根拠を示すこと。

13. NH_3 の標準生成ギブズエネルギーは -16.5 kJ/mol , 標準生成エンタルピーは -46.1 kJ/mol である.
- (1) 次の反応 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ の 298 K における平衡定数 K を求めよ.
- (2) 同じ反応の 500 K における平衡定数 K を求めよ.

14. ある反応 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ において, ある温度において物質 A の濃度が時間と共に次のように変化した.

t / s	0	10	15	20	30	50
$[\text{A}] / \text{mol dm}^{-3} @ 298 \text{ K}$	0.703	0.670	0.655	0.639	0.610	0.555
$[\text{A}] / \text{mol dm}^{-3} @ 573 \text{ K}$	0.914	0.859	0.833	0.808	0.759	0.671

- (1) この反応の反応次数, 各温度における反応速度定数, 半減期を求めなさい. 反応次数以外は有効数字 3 ケタで答えること.
- (2) この反応の活性化エネルギーを求めよ.

1.

a: 分子間引力による壁面への圧力低下

b: 分子による排除体積

2.

起こらない

3.

-131.2 kJ mol⁻¹

4.

(298K) 0.148

(373K) 15.3

5.

(1) 進行しない

(2) 0.2591

(3) [H₂]: 2.30 mol dm⁻³

[I₂]: 3.30 mol dm⁻³

[HI]: 1.40 mol dm⁻³

6.

(a) d[A] / dt = - k [A]

(b) 0.693 min⁻¹

(c) 9.78 × 10⁻² %

7.

(反応次数) 2

(反応速度定数) 4.30 × 10⁻² s dm³ mol⁻¹

(半減期) 36.9 s

8.

52.9 × 10³ J mol⁻¹

9.

(a - ア) 1.00 bar

(b - ア) 1.00 bar

(a - イ) $1.66 \times 10^3 \text{ bar}$

(b - イ) $2.18 \times 10^3 \text{ bar}$

10

0.988

11.

標準反応エンタルピー $-177.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

標準反応エントロピー $160.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

安定に存在する相 CaCO_3

12.

(1) 右

(2) (576.19 K より高い時は) MgO が多くなる

13.

(1) 6.08×10^5

(2) 0.177

14.

(1) 反応次数 1

(298K)反応速度定数 $4.75 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

半減期 $1.46 \times 10^2 \text{ s}$

(573K)反応速度定数 $6.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

半減期 $1.12 \times 10^2 \text{ s}$

(2) 1.37 kJ mol^{-1}