

学籍番号 _____ 氏名 _____

注意事項

計算過程はできるだけ省略しないこと。最終的に計算ミスがあっても、立式が正しければ正解に近い扱いをする。言い換えると、答だけの解答は全く評価しない。また、数値で答える問題には必ず単位をつけること。単位がない解答は減点します。 10^3 を表す k と絶対温度の K は明確に区別してください。

以下、大問が 1 から 6 まで用意されている。各問題の下の空白に解答を記入し、解答用紙とせよ。

1. 1 mol の理想気体が、可逆的に膨張する。すなわち、外圧は気体の圧力より常に無限小だけ小さい。初めの圧力が 10 bar、終わりの圧力が 0.1 bar で、温度は常に 27 (300 K) に保たれている。このとき、次の問に答えよ。ただし、気体定数 R は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

- (a) 力学的周囲に与えられたエネルギー $-\Delta U_{\text{mech}}$ はいくらか。
- (b) 理想気体の内部エネルギー変化 ΔU はいくらか。
- (c) 熱的周囲から気体に与えられたエネルギー $-\Delta U_{\text{therm}}$ はいくらか。

2. 亜鉛を塩酸などの酸に加えると、亜鉛が反応し、水素が発生する。反応温度は 27 (300 K) で一定であるとして、次の問に答えよ。ただし、気体定数 R は $8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ である。
- (a) この反応の化学反応式を書け。
 - (b) この反応を定圧条件下で行うと、熱的周囲は反応する亜鉛 1 mol あたり 153.89 kJ のエネルギーを得る。このとき、系の内部エネルギー変化 ΔU とエンタルピー変化 ΔH を求めよ。
 - (c) この反応を定積条件下で行うと、熱的周囲は反応する亜鉛 1 mol あたり 156.37 kJ のエネルギーを得る。このとき、系の内部エネルギー変化 ΔU とエンタルピー変化 ΔH を求めよ。
 - (d) この反応は、発熱反応、吸熱反応のいずれか。

3. 定圧におけるジボラン B_2H_6 の燃焼は次の式に従う。



ジボラン 1 mol あたり、2034 kJ の熱が熱的周囲に与えられる。ボロン元素の燃焼は、 B_2O_3 を生成し、 B_2O_3 1 mol あたり 1273 kJ のエネルギーを発生する。このとき、以下の問に答えよ。ただし、 $B(s)$ 、 $H_2O(g)$ および $O_2(g)$ の 25 °C における標準生成エンタルピー ΔH_f° はそれぞれ 0, -241.83 および 0 kJ mol^{-1} である。

- (a) 標準生成エンタルピーとは何か？ 簡潔に説明せよ。
- (b) 25 °C におけるジボランの標準生成エンタルピーはいくらか。

4. 工業的に重要な水性ガスシフト反応 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ について、以下の問に答えよ。

(a) この反応の 25 °C におけるエンタルピー変化 ΔH_{298}° はいくらか。ただし、 $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2(\text{g})$ の 25 °C における標準生成エンタルピーは、それぞれ -110.53 , -241.83 , -393.52 および 0 kJ mol^{-1} である。

(b) $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2(\text{g})$ の定圧モル熱容量 (単位は $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は、 $\bar{C}_p = a + bT + cT^{-2}$ 型の温度依存性を示し、係数 a, b, c は以下の表の通りである。

	a	b	c
CO	28.41	4.1×10^{-3}	-0.46×10^5
H ₂ O	30.54	10.29×10^{-3}	0
CO ₂	44.22	8.79×10^{-3}	-8.62×10^5
H ₂	27.28	3.26×10^{-3}	0.50×10^5

この反応に対する定圧モル熱容量の Δa , Δb および Δc 項をそれぞれ求めよ。ただし、単位は不要である。

(c) 定数 A として、この反応の任意の温度 T におけるエンタルピー変化 ΔH_T° を、 T および A を含む式で表せ。

(d) 定数 A の値と、1500 K におけるこの反応のエンタルピー変化 ΔH_{1500}° を求めよ。

5. Cl_2 の内部エネルギーおよびエンタルピーへの熱的寄与 $\bar{U}^\circ - \bar{U}_0^\circ$ および $\bar{H}^\circ - \bar{H}_0^\circ$ を求めたい。このとき次の問に答えよ。

(a) Cl_2 分子の並進、回転および振動運動の自由度はそれぞれいくつか。

(b) 並進と回転運動の熱エネルギーは 1 自由度あたりいくらか。気体定数 R と絶対温度 T を用いて表せ。

(c) 振動運動の熱エネルギーは、 $\frac{RTx}{e^x - 1}$ で表される。ただし、 $x = \frac{\Delta\varepsilon}{kT}$ である。 $(\Delta\varepsilon$ は振動エネルギー準

位の間隔、 k はボルツマン定数 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) Cl_2 では $\Delta\varepsilon = 1.10 \times 10^{-20} \text{ J}$ として、298K における振動熱エネルギーを求めよ。

(d) 298 K における $\bar{U}^\circ - \bar{U}_0^\circ$ および $\bar{H}^\circ - \bar{H}_0^\circ$ を求めよ。

6. シクロプロパンの燃焼エンタルピーは、 $2091.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と報告されている。この値を用いて、シクロプロパン中のC-C結合エネルギーを見積もりたい。このとき以下の問に答えよ。

- (a) シクロプロパンが完全燃焼するときの化学反応式を書け。
- (b) シクロプロパン C_3H_6 の 25 °C における標準生成エンタルピー $-\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_6)$ はいくらか。ただし、 $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の 25 °C における標準生成エンタルピーは、それぞれ 0, -393.52 および $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。
- (c) シクロプロパンを気体状の構成原子単体にする反応のエンタルピー変化 ΔH_{298} はいくらか。ただし、 $\text{C}(\text{g})$ および $\text{H}(\text{g})$ の 25 °C における標準生成エンタルピー $-\Delta H_f^\circ$ は、それぞれ 716.68 および $218.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。
- (d) $\Delta H_{f,298}^\circ = \Delta H_{f,0}^\circ$ と近似して、C-C結合エネルギーを求めよ。ただし、C-H結合エネルギーは 410 kJ mol^{-1} である。