

学籍番号 _____ 氏名 _____

注意事項

計算過程は省略しないこと。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、数値のみの解答は得点とならない。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。

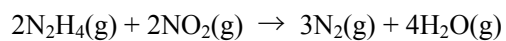
以下、大問が 1 から 6 まで用意されている。各問題の下の空白に解答を記入し、解答用紙とせよ。

1. 1 mol の理想気体が、 4×10^4 Pa の圧力を及ぼしているピストンを押し上げて膨張する。初めの圧力が 1×10^6 Pa、終わりの圧力が 1×10^4 Pa で、温度は常に 27°C (300 K) に保たれている。このとき、次の間に答えよ。ただし、気体定数 R は $8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ である。
- (a) 膨張前後の気体の体積 V_1 および V_2 を求めよ。
 - (b) 力学的周囲に与えられたエネルギー ΔU_{mech} はいくらか。
 - (c) 理想気体の内部エネルギー変化 ΔU はいくらか。
 - (d) 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. 0.7663 g のエタノールをボンベ熱量計で燃焼させる。試料を含む装置の熱容量は、 5643 J K^{-1} である。このとき 20.62°C から 24.64°C への温度上昇が認められた。このとき、次の問に答えよ。ただし、気体定数 R は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、反応中の温度範囲において、熱容量は温度によらず一定と近似してよい。

- (a) この反応の化学反応式を書け。
- (b) エタノール 1 mol (= 46 g) あたりの ΔU_{therm} , ΔU_{mech} および ΔU を求めよ。
- (c) エタノール 1 mol あたりの気体試料のモル数の変化 Δv_g はいくらか
- (d) この反応の ΔH はいくらか。ただし、反応前後で現実には温度が変化しているが、これを 23°C で一定と仮定せよ。

3. 環境に優しい生成物をつくるロケットエンジンは二酸化窒素によるヒドラジンの燃焼によっている。その反応式は次の式の通りである。



このとき、以下の問に答えよ。ただし、 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$, $\text{NO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 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 $+95.35$, $+33.10$ および $-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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) この反応のエンタルピー変化はいくらか。

4. アセチレン(C_2H_2)ガスを触媒床に流通させることによって、毎分 0.5 mol ずつベンゼン(C_6H_6)に変換する。触媒床と生成したベンゼン蒸気の温度を流入するアセチレンと同じ 25°C に保つためには、どのような速さでエネルギーが供給または取り去られねばならないか。ただし、 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ および $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ の 25°C における標準生成エンタルピー ΔH_f° はそれぞれ+226.73 および+82.93 kJ mol^{-1} である。

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

(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。また、この反応は、発熱反応、吸熱反応のいずれか答えよ。ただし、 CO(g) , $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{CO}_2\text{(g)}$ 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) CO(g) , $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{CO}_2\text{(g)}$ および $\text{H}_2\text{(g)}$ の定圧モル熱容量 (単位は $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 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	0.02841	4.1×10^{-6}	-0.46×10^2
H ₂ O	0.03054	10.29×10^{-6}	0
CO ₂	0.04422	8.79×10^{-6}	-8.62×10^2
H ₂	0.02728	3.26×10^{-6}	0.50×10^2

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、 1000 K におけるこの反応のエンタルピー変化 ΔH_{1000}° 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。このとき以下の間に答えよ。
- (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 ΔH_f° 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。

5. 一酸化炭素は、高温の炭素を作用させることによって CO_2 あるいは O_2 からつくることができる。



これらの反応は、二酸化炭素と酸素の混合気体を高温の炭の上に通すことによって同時に起こすことができる。このとき、以下の問に答えよ。ただし、 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ の 25°C における標準生成エンタルピー $-\Delta H_f^\circ$ は、 -393.52 , $-110.53 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

- (a) 反応温度として適当な 1200 K における各反応のエンタルピー変化を計算せよ。ただし、反応①, ②の生成物と反応物に関する定圧熱容量の差 ΔC_p は、温度 T を用いて、それぞれ

$$\Delta C_p = -0.00426 - 5.36 \times 10^{-6} T + 16.24 \times 10^{-2} T^{-2} \quad (\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdots \text{反応①について}$$

$$\Delta C_p = -0.00686 - 5.52 \times 10^{-6} T + 17.83 \times 10^{-2} T^{-2} \quad (\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdots \text{反応②について}$$

と書くことができる。

- (b) 反応領域で加熱も冷却も起こらないようにするには、 1200 K に予熱された混合気体の CO_2 と O_2 のモル比をいくりにすればよいか。

