

学籍番号 _____ 氏名 _____

注意事項

思考過程がわかるように計算式は省略しないこと。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。各問題の下空白に解答を記入し、解答用紙とせよ。

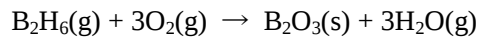
1. 1 mol の理想気体を膨張させる。初めの圧力が 10^6 Pa、終わりの圧力が 10^4 Pa で、温度は常に 27°C (300 K) に保たれている。このとき、次の値を求めよ。ただし、気体定数 R は $8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ である。
- (a) 膨張が 10^4 Pa の一定外圧に対して行われるときの、力学的周囲に与えられたエネルギー ΔU_{mech}
 - (b) 膨張が可逆的に行われるときの、力学的周囲に与えられたエネルギー ΔU_{mech}
 - (c) (b)の過程における気体の内部エネルギー変化 ΔU
 - (d) (b)の過程における熱的周囲から気体に与えられたエネルギー $-\Delta U_{\text{therm}}$

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。

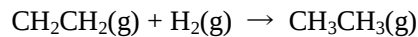
3. (a) 標準生成エンタルピーとは何か？簡潔に説明せよ。

(b) 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。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。ただし、 $\text{B}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ および $\text{O}_2(\text{g})$ の 25°Cにおける標準生成エンタルピー ΔH_f° はそれぞれ 0, -241.83 および 0 kJ mol^{-1} である。

(c) エチレンが水素化するときの反応は次の式に従う。



この反応のエンタルピー変化はいくらか。ただし、 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ および $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$ の 25°Cにおける標準生成エンタルピー ΔH_f° はそれぞれ +52.47, 0 および -84.68 kJ mol^{-1} である。

4. 希アンモニア水溶液を硫酸銅水溶液に加えたところ、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 錯イオンが生成した。このことについて以下の問いに答えよ。ただし、 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ 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 ΔH_f° はそれぞれ -132.51 , -229.99 , 64.77 , -348.5 および $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

(a) この反応の化学反応式を書け。

(b) この反応のエンタルピー変化はいくらか。またこの反応によって温度は上がるか下がるか？

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。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。

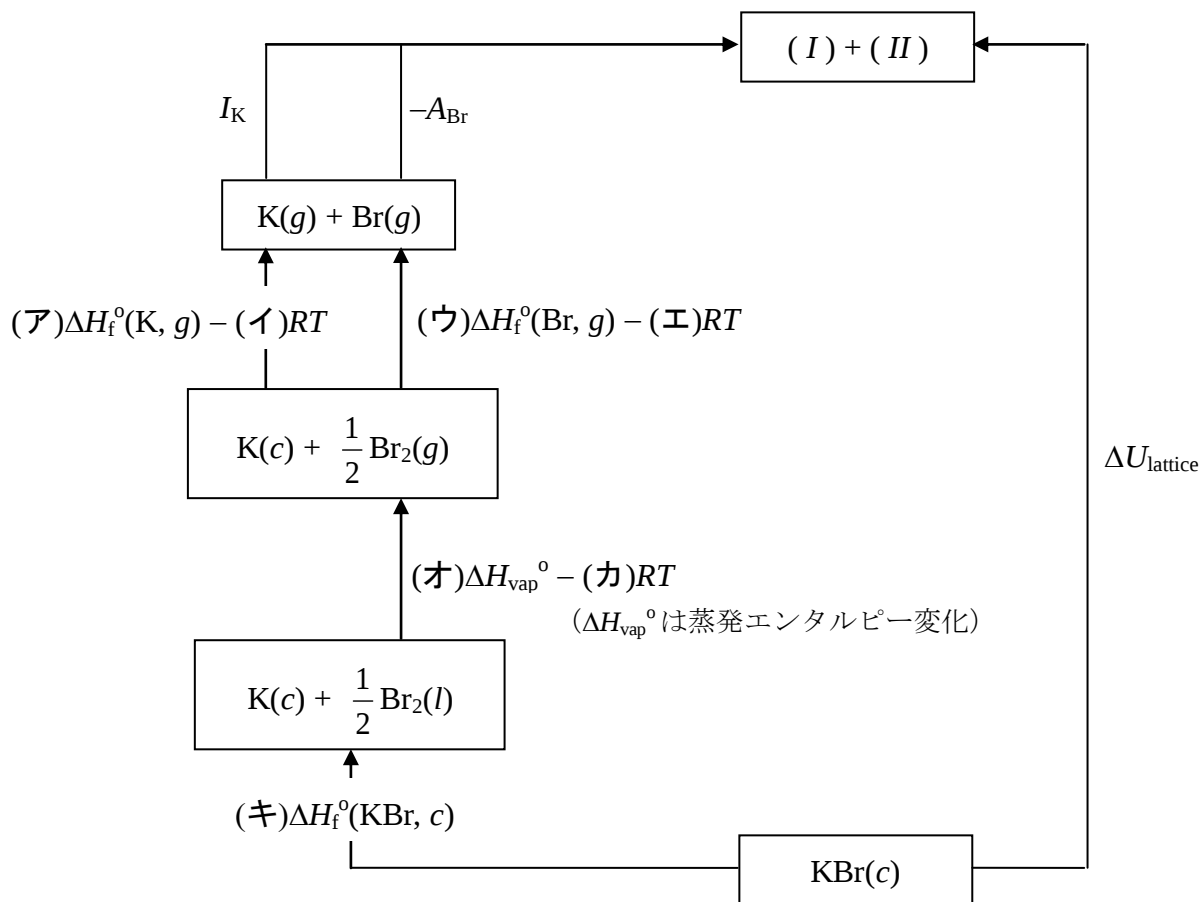
	a	b	c
CO	0.02841	4.1×10^{-6}	-0.46×10^2
H ₂ O	0.03054	10.29×10^{-6}	0
CO ₂	0.04422	8.79×10^{-6}	-8.62×10^2
H ₂	0.02728	3.26×10^{-6}	0.50×10^2

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. 臭素は常温で液体のハロゲンである。このことを考慮して KBr の格子（結晶）エネルギー $\Delta U_{\text{lattice}}$ を求めるために Born-Haber サイクルを描くと、以下のようになる。このとき、以下の間に答えよ。ただし、気体は全て理想的に振る舞い、固体の体積は気体に比べ無視できるものとする。



(注)

g, l, c はそれぞれ、気体、液体および結晶状態を表す。

各数式は、矢印方向の反応の内部エネルギー変化を表す。

- I_K および A_{Br} はそれぞれ何と呼ばれるか。
- (I) および (II) にあてはまる最も適切な記号を記せ。ただし、その状態も明記すること。
- $(ア)$ から $(キ)$ にあてはまる数値を記せ。値が 1 の場合は、1 と答えよ。