

後期化学試験問題

07M 皇紀 2668年1月25日

以下の問1～6を解け。計算問題は、解法に関する自分の基本方針が採点者にはっきり分かるように途中の経過を明示すること。偶然に出た解答は採点の対象にはならない。

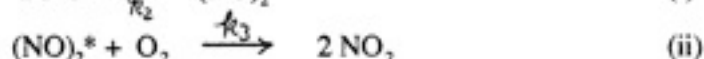
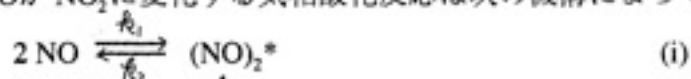
1. 1 atm、260 Kで、1 molの過冷却の水が氷になる変化に伴うエンタルピー変化、エントロピー変化、及び、Gibbsの自由エネルギー変化を求めよ。また、この変化は可逆か不可逆か、判定の理由と共に述べよ。ただし、氷の融解熱は、273 Kで、 335 J g^{-1} 、水及び氷の定圧比熱はそれぞれ、 4.18 及び $2.01 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$ とする。

2. 温度 T_1 、圧力 P_1 の理想気体 1 mol が温度 T_2 、圧力 P_2 に変化した場合のエントロピー変化が次式で与えられる事を示せ。

$$S_2 - S_1 = C_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

3. 1) 熱膨脹率を α 、圧縮率を β とするとき、 $C_{p,m} - C_{v,m} = \alpha^2 V_m T / \beta$ なることを示せ。
2) 25°C における水銀の定圧、定容モル比熱の差を求めよ。ただし、 V_m は温度 T におけるモル容積である。また、水銀の、原子量 = 200.6、密度 = 13.6 g cm^{-3} 、 $\alpha = 1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、 $\beta = 3.9 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ 、 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ である。

4. NO が NO_2 に変化する気相酸化反応は次の機構によって進行する。



- 1) 定常状態法を用いて、 NO_2 の生成に関する反応速度式を導け。2) 実験的に観測される反応速度式は、 $[\text{NO}]$ に2次、 $[\text{O}_2]$ に1次である。1) で得た速度式がこの事実に適合するのは、(i)、(ii) 式の素過程にどのような条件が成立する場合か。

5. 25°C 、1 atm における燃焼熱とエントロピーに関する下の表のデータを用いてシクロヘキサンの標準生成熱、及び標準自由エネルギー変化を求めよ。

	燃焼熱($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	エントロピー変化($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
シクロヘキサン	3919.6	204.4
水素	285.9	13.06
炭素	393.5	5.69

6. 1) 次の化合物の形態を図示し、結合角を記入せよ。ただし、 σ 結合は直線で、 π 結合のみオービタル表示とせよ。ヒント：(1) の分子骨格は直線構造である。
また、Agの電子配置: $1s^2 2s^2 2p^6 \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$
(1) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (2) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
2) (1)、(2)に関し、結合に関係する部分の炭素または銀の電子配置を箱モデルで示し、 $=\text{C}=$ 及び Ag-N 結合の性質(混成状態等)を説明すること。

必要に応じて次の数値を用いよ。

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ or } 0.082 \text{ l atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}; \ln 2.73 = 1.0043, \ln 2.60 = 0.9555;$$

追試は、1月31日(木) PM 1:00～ 28番教室にて行う。