

物理化学（1/2）

- 解答は問題が記載された指定用紙の解答欄に必ず記入すること。異なる問題の解答欄に記入した場合は、採点されないので注意すること。紙面が不足する場合は、指定用紙の裏面を利用せよ。
 - 解答は途中の計算過程がわかるように記述すること。必要があれば、次の数値および単位の関係式を用いよ。
気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 $1.00 \text{ bar} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} = 1 \text{ Pa m}^3$
 - 特に指定がない限り、気体は完全気体（理想気体）として取り扱うこと。
-

問1. 以下の間に答えよ。

- 273 Kにおいて、体積 22.4 dm³ の容器にはじめ H₂ が 2.00 mol と N₂ が 1.00 mol 入っていた。全部の H₂ が十分な量の N₂ と反応して NH₃ になったとき、273 Kにおける最終混合物の全圧 P および NH₃ と N₂ の各分圧 p_{NH_3} , p_{N_2} をそれぞれ求めよ。
- モル質量が 28.0 g mol⁻¹ の完全気体の最大確率の速さ（最確の速さ） α が 770.4 m s⁻¹ であるとき、気体の温度を求めよ。
- 速さに関する Maxwell 分布関数が以下の式で表されるとき、温度 T が 298 K、速度 v が 450~500 m s⁻¹ の範囲にある窒素分子の割合(%)を、近似的に求めよ。ただし、 v , m , k , T は、気体分子の速度、気体分子 1 個の質量、ボルツマン定数、絶対温度である。

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

問2. 以下の間に答えよ。

- 298 K, 1.0 bar における以下の(1), (2)の反応エンタルピー ΔH_f° を用いて、(3)の ΔH_f° と内部エネルギー変化 ΔU_r° を求めよ

(1)	H ₂ (g) + Cl ₂ (g) → 2 HCl(g)	$\Delta H_f^\circ = -184.62 \text{ kJ mol}^{-1}$
(2)	2 H ₂ (g) + O ₂ (g) → 2 H ₂ O(g)	$\Delta H_f^\circ = -483.64 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3)	4 HCl(g) + O ₂ (g) → 2 Cl ₂ (g) + 2 H ₂ O(g)	
- 金属マグネシウム片 15.0 g を希塩酸が入った体積可変の容器に入れた。この反応によって、系がする仕事を求めよ。発生する気体は完全気体とし、外部圧力は 1.0 bar、温度は 298 K で一定とする。Mg のモル質量は 24.31 g mol⁻¹ とする。
- 下表に示す 298 K のデータを用いて、アセチレンからエチレンへの水素化反応の 348 K における反応エンタルピー ΔH_r° を求めよ。圧力は 1.0 bar で一定とする。また、定圧熱容量 C_p はこの温度範囲では一定とする。

化合物	$C_p / \text{J (mol K)}^{-1}$	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
C ₂ H ₂ (g)	43.93	+226.73
C ₂ H ₄ (g)	43.56	+52.26
H ₂ (g)	28.82	0.0

問1, 2 の解答欄

物理化学(2/2)

- 解答は問題が記載された指定用紙の解答欄に必ず記入すること。異なる問題の解答欄に記入した場合は、採点されないので注意すること。紙面が不足する場合は、指定用紙の裏面を利用せよ。
- 解答は途中の計算過程がわかるように記述すること。必要があれば、次の数値および単位の関係式を用いよ。
気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 $1.00 \text{ bar} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} = 1 \text{ Pa m}^3$
- 特に指定がない限り、気体は完全気体(理想気体)として取り扱うこと。

問3. 热力学関係式 $dG = Vdp - SdT$ (G は Gibbs 自由エネルギー, V は体積, p は圧力, S はエントロピー, T は温度) を利用して、圧力一定条件での純物質の化学ボテンシャル μ と温度 T の関係を固相および液相について図示せよ。さらに、温度一定条件下で圧力を上げた場合に氷の融点が低下することを説明せよ。

問4. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ の気相反応について、298 K における熱力学的平衡定数 $K = 0.148$ であった。以下の間に答えよ。

- 右へ進む反応について、298 K における標準反応 Gibbs 自由エネルギーを求めよ。
- 右へ進む反応について、298 K での標準反応エンタルピー ΔH_f° が 57.2 kJ であるとき、標準反応エントロピー ΔS_f° を求めよ。
- 298 K, 全圧 1 bar の平衡条件において、 N_2O_4 は何%解離しているか求めよ。
- 298 K にて全圧を 1 bar から 10 bar に増加させて平衡状態にした。反応は左右のどちらに進むか。また、モル分率で表した平衡定数 K_x はいくらか。

問5. 素反応 $A \rightarrow P$ (A は反応物, P は生成物) は、 A について 1 次の反応である。以下の間に答えよ。

- 300 K において初濃度 $[A]_0$ から反応を開始したところ、開始 10 分後の反応率は 20% (A が 20% 反応) であった。300 K における反応速度定数 k および半減期 $t_{1/2}$ をそれぞれ求めよ。
- 330 K において初濃度 $[A]_0$ から反応を開始したところ、開始 10 分後の反応率は 40% (A が 40% 反応) であった。本反応の活性化エネルギー E_a を求めよ。ただし、 E_a は温度に依らず一定とせよ。

問3～5の解答欄