

## 化学 III 演習問題

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3, 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}, R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

授業の理解度を確認するため、以下の演習問題に解答してみなさい。わからない問題は、各種の物理化学教科書を参照すること。

**学期末レポート課題** 以下の演習問題のうち、番号を□で囲んだ問題にすべて解答すること。さらに○で囲んだ問題から、5問以上を選択して解答すること。

### I. 物質の存在状態

1. 原子、分子の構造について説明せよ。

キーワード 電子, 原子核, 陽子, 中性子, 共有結合, 水分子などの具体的分子

2. 物質の三態について、それぞれの特徴およびそれらの間の違いを説明せよ。

キーワード 固体, 液体, 気体, 構造, 分子の運動状態

- ③ 水と二酸化炭素の相図の特徴を述べ、それぞれの物質での 1 気圧付近での振る舞いを説明せよ。

キーワード 三重点, 臨界点, 融解, 沸騰, 凝縮, 昇華

### II. 理想気体の性質

1. 理想気体の特徴を述べよ。また、理想気体と実在気体の関係を述べよ。

キーワード 分子間相互作用, Boyle の法則, Gay-Lussac の法則, 実在気体が近似的に理想気体と見なせる条件

2. Boyle の法則, Gay-Lussac の法則(Charle の法則)をそれぞれ説明せよ。

キーワード 気体の圧力, 体積, 温度, 絶対温度目盛

- ③ SI 単位系で気体定数は  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。この値を用いて、以下の問いに答えよ。(いずれも有効数字 4 桁であることに注意)

3-1 体積にリットル[L], 圧力に気圧[atm], 物質質量に mol, 温度に°C を用いたときの気体定数の値を求めよ。

3-2 エネルギーの単位に cal, 温度に K を用いた場合の気体定数の値を求めよ。

4. 0 °C, 1 atm の理想気体 1.00 mol の体積を求めよ。

5. 25 °C, 100 kPa の理想気体のモル体積を求めよ。

6. 298.15 K, 100 kPa で 100 L のヘリウムの質量を求めよ。ヘリウムは理想気体としてふるまうものとする。

- ⑦ 25 °C, 100 kPa の下で 7000 L のアルゴンを、質量 20 kg, 容積 47 L のボンベに詰めこんだ。アルゴンは理想気体としてふるまうものとして、つぎの問いに答えよ。

7-1 25°Cでボンベ内部の圧力はいくらか。

7-2 ボンベ内のアルゴンの物質量はいくらか。

7-3 気体を詰めた後のボンベの質量はいくらか。

### III. 理想気体分子運動論

1. 気体の圧力はどのようにして発生するか。理想気体モデルを元に説明せよ。  
キーワード 気体分子運動論, 分子衝突, 単位時間当りの力積
2. 温度とは何か, 理想気体の分子運動モデルを元に説明せよ。  
キーワード 気体分子運動モデルの仮定, 運動エネルギー, エネルギー等分配則
3. 理想気体の分子運動モデルに基づき, 理想気体の状態方程式を導出しなさい。

### IV. van der Waals 方程式

1. van der Waals 方程式を記し, 理想気体の状態方程式との違いを説明しなさい。  
キーワード 分子間引力, 排除体積, 凝縮
2. 気液相平衡に現われる臨界点とはなにか, 説明せよ。  
キーワード 相境界・相転移, 密度
3. van der Waals 方程式に臨界点が現れることを示しなさい。  
ヒント van der Waals 方程式を  $p$  について解き, 温度一定のときの体積変化に対する圧力の変化を調べる。もっとも端的に答えるには, van der Waals 方程式を  $p$  について解き,  $(\partial p/\partial V)_T=0$ ,  $(\partial^2 p/\partial V^2)_T=0$  の連立方程式が解を持つことを示す。(その解が臨界点を表す)

### V. 熱力学第 1 法則

1. 熱力学第 1 法則について説明しなさい。ある系に熱が加えられたときの系の内部エネルギー変化を式で表現しなさい。
2. 系の内部エネルギー変化  $\Delta U$  が定積過程で加えられた熱量に等しいことを説明しなさい。
3. 系のエンタルピー変化  $\Delta H$  が定圧過程で加えられた熱量に等しいことを説明しなさい。
4. 定積熱容量と定圧熱容量についてつぎの関係を導きなさい。  
4-1  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$   
4-2  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$
5. ある物体に  $100 \Omega$  のヒーター線が巻いてある。これに  $50 \text{ mA}$  の電流を  $15$  分間流したところ,  $20.4 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $22.5 \text{ }^\circ\text{C}$  に温度が上昇した。周囲へのエネルギーは流出はないものとして, この物体(ヒーター線を含む)の熱容量を求めよ。ただし, この温度域で物体の熱容量は一定であるとせよ。  
ヒント 物体に加えられる電気的エネルギー  $\Delta Q$  は  $\Delta Q = VI\Delta t$  で与えられる。

## VI. 熱化学

1. 標準エンタルピー変化, モル標準生成エンタルピー, モル標準燃焼エンタルピー, 融解のモルエンタルピー, 蒸発のモルエンタルピーをそれぞれ説明せよ。  
キーワード 標準状態, 定圧過程, 生成反応, 燃焼反応, 融解, 蒸発
2. 標準エンタルピー変化 $\Delta H^\circ$ が正の化学反応は吸熱反応か発熱反応か。
3. 室温におけるプロパン( $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ )と  $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ のモル標準生成エンタルピーはそれぞれ $-104.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。これを利用してプロパンのモル燃焼エンタルピーを計算せよ。
4. プロペンの水素化 (2重結合への水素付加) 反応のエンタルピーが $-124.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることと3.の結果を使って, プロペンの標準生成エンタルピーを求めよ。
5. グルコースの標準生成エンタルピーは $-1274 \text{ kJ mol}^{-1}$ で, 乳酸( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ )の標準生成エンタルピーは $-694.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。グルコースの燃焼エンタルピーとグルコースが解糖されて乳酸を与える化学変化の標準反応エンタルピーを求めよ。  
ヒント グルコースが解糖されて乳酸になる化学反応式は  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
6. ヒトが酸素呼吸によりグルコースを燃焼させる際, 燃焼エンタルピーの 25% を仕事に利用できるものとして, 80kg の人が 3000 m の山に登るのに必要なグルコースの質量を求めよ。重力加速度を  $9.806 \text{ m/s}^2$  とし, 水平方向の移動にはエネルギーが不要であるものとする。
7. 炭素にはダイヤモンドと黒鉛(グラファイト)の同素体がある。ダイヤモンドと黒鉛のモル標準燃焼エンタルピーがそれぞれ $-395.41 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることを用いて, 10g の黒鉛をすべてダイヤモンドにするのに最低限必要な仕事量を求めよ。ただし, 黒鉛に対してなされた仕事の 10% が相変化に利用できるものとする。

## VII. 熱力学第2法則

1. エントロピーの熱力学および統計力学的定義を述べ, その物理的な意味を説明せよ。  
キーワード 物理系に加えられた熱量, ボルツマンの式, 微視的状态数, 秩序・無秩序, 可逆・不可逆過程
2. 熱力学第2法則を説明せよ。  
キーワード 全宇宙のエントロピー, 可逆・不可逆過程, 自発過程
3. ギブズエネルギーの定義と, 意味を説明せよ。  
キーワード 熱力学第二法則, 定圧過程, 定積過程, 可逆・不可逆過程, 自発過程
4. 次の2つのものを比較して, エントロピーの大きい方およびギブズエネルギーの大きい方を答えよ。両者が同じであると考えられる場合は「同じ」, 示された条件だけでは比較できない場合は「比較できない」と答えよ。また, それぞれそのように判断した根拠も述べること。なお特に表記がなければ温度は  $298.15 \text{ K}$  ( $= 25^\circ\text{C}$ ), 圧力は  $100 \text{ kPa}$  とせよ。
  - 2-1. 同じ質量の  $0^\circ\text{C}$  の水と氷
  - 2-2. 同じ質量の  $100^\circ\text{C}$  の水と水蒸気

- 2-3. 同じ質量の窓ガラスと水晶
- 2-4. 0 °C における, 同じ質量の水晶と氷
- 2-5. -10 °C における 100 g の氷と 200 g の氷
- 2-6. 同じ物質質量を含む 25 °C, 1 atm の窒素ガスと 25 °C, 100 atm の窒素ガス
- 2-7. 同じ物質質量を含む 298.15 K, 100 kPa の窒素ガスと 1000 K, 100 kPa の窒素ガス
- 2-8. 10 °C の水 10 g と 10 °C の水 15 g
- 2-9. -5 °C の過冷却液体と氷
- 2-10. 0 K におけるグリセロールのガラス状態とメタンの完全結晶

## VIII. 熱力学第 3 法則

1. 熱力学第 3 法則について説明しなさい。

キーワード エントロピー, 絶対零度, 完全結晶, 微視的状態数

## IX. 多成分系の熱力学

- ① 化学ポテンシャルの定義を述べ, その意味を説明しなさい。また, 平衡状態において, 各化学種に対する化学ポテンシャルがどのようになっているか答えよ。

キーワード 濃度, 物質の出入り, 不均一多成分系の平衡条件

2. 束一的性質とは何か説明しなさい。

キーワード 溶液, 物質依存性, 化学ポテンシャル

3. 蒸気圧降下, 沸点上昇, 凝固点降下について説明しなさい。

キーワード 束一的性質, 化学ポテンシャル, 溶質依存性

- ④ ベンゼン( $C_6H_6$ )のモル凝固点降下定数  $K_b$  は  $5.065 \text{ K kg mol}^{-1}$  である。ベンゼン 100 g にナフタレン( $C_{10}H_8$ )10g を溶解した溶液の凝固点を求めよ。純ベンゼンの凝固点(融点)は  $5.455^\circ\text{C}$  である。

ヒント 十分に希薄な溶液では, 凝固点降下度は溶液の重量モル濃度 (単位溶媒質量あたりに溶けている溶質の物質質量) に比例する。

- ⑤ ベンゼン 100 g に未知の溶質 10 g を溶かしたところ, 凝固点が  $-0.74^\circ\text{C}$  になった。この溶質の分子量を計算しなさい。

ヒント 凝固点降下度から溶けている溶質の物質質量を求める。

## X. 反応速度論

- ① 化学変化  $A + B \rightarrow C + D$  を例にとって以下の問いに答えなさい。この化学反応は素反応であるとする。

1-1. 化学反応速度の定義を述べなさい。

1-2. 反応速度定数について説明しなさい。

1-3. 反応次数について説明しなさい。

キーワード 反応速度式, 反応速度と反応速度定数, 各化学種に対する反応次数, 全反応次数,

- ② 反応  $A \rightarrow P$  が  $[A]$  についての 1 次反応であるとする。この反応速度について, 次の問いに答えなさい。

- 2-1. この反応の反応速度式を書き、反応速度定数の単位を答えなさい。
- 2-2. 反応速度式を積分したものを積分反応速度式という。2-1の反応速度式に対する積分反応速度式を求めよ。
- 2-3. 2-2の結果から、Aの濃度を時間の関数として求めなさい。
- 2-4. ここまでの結果から、反応速度定数をグラフから求める方法を示しなさい。
3. 素反応  $A + B \rightarrow C$  について、以下の問いに答えなさい。
- 3-1. この素反応の化学反応速度式を書き、反応速度定数の単位を書きなさい。
- 3-2. 反応速度式を積分してAの濃度の時間変化を求めよ。A, Bの初濃度をそれぞれ  $A_0, B_0$  とせよ。
4. アレニウスの式について説明せよ。  
 ヒント 反応速度定数, 温度依存性, 頻度因子, 活性化過程, 活性化エネルギー
- ⑤ 化学反応の活性化エネルギーを実験的に求める方法を説明せよ。  
 ヒント アレニウスの式, 反応速度, 反応速度定数, 温度依存性, アレニウスプロット, 勾配

## XI. 遷移状態理論

1. 素反応  $A + B \rightarrow C$  に対して, [A], [B]それぞれに対して1次反応として, 反応速度式を立てよ。
- ② この化学反応が, 反応の途中で遷移状態  $A \cdots B$  を経て反応が進むものとする。始状態と遷移状態の間での平衡が成り立つとして, この平衡定数  $K^\ddagger$  を各化学種の濃度で表せ。また, この量と活性化ギブズエネルギー  $\Delta^\ddagger G$ , 活性化エンタルピー  $\Delta^\ddagger H$ , 活性化エントロピー  $\Delta^\ddagger S$  との関係を書け。
- ③ 遷移状態の濃度が定常に達していると考えて1の反応速度式に2の結果を代入し, 反応速度定数を活性化熱力学関数 ( $\Delta^\ddagger G, \Delta^\ddagger H, \Delta^\ddagger S$ ) によって表せ。さらに, 反応速度定数の温度変化について考察せよ。

## XII. 酵素反応速度

- ① 酵素反応では, 基質 S と酵素 E から生成物 P が生成する化学反応を考える。特に, 反応中間体として酵素 E と基質 S の複合体 ES ができるものとする。
- 1-1. 複合体 ES の生成反応 (もしくは分解反応) が平衡に到達している (分解反応の平衡定数を  $K_M = [E][S]/[ES]$  とする) ものとして, 反応機構のモデルを化学反応式として立てよ。
- 1-2. 複合体 ES の分解平衡定数  $K_M$  をつかって全反応速度 ( $v = d[P]/dt$ ) を表せ。
- 1-3. 適切な近似の下 (どのような仮定をおいて, どのような近似を行ったかを説明すること), 全反応速度 ( $v = d[P]/dt$ ) と基質濃度 [S] の関係を導き, その解析法を説明せよ。
- 1-4. 反応の初速度から平衡定数  $K_M$  を求める方法を説明せよ。
2. 酵素反応における競争阻害と不競争阻害のメカニズムについて説明せよ。
- ③ 競争阻害を示す阻害剤 I が共存するとき, Michaelis-Menten の式はどのように修正されるか。さらに, 解析結果にどのような影響を及ぼすか説明せよ。

4. 不競争阻害を示す阻害剤 I が存在する場合, どのように修正されるか説明せよ。