

2013 年度 化学Ⅱ 中間試験 学生番号 () 氏名 ()

[補足] 気体定数 $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ を用いよ (試験中に板書した)

[1] 1 mol の気体をとると、温度 T 、圧力 P および体積 V の間には次の関係式

$$PV = RT \quad (1)$$

が成立する。これが完全気体の状態方程式で、 R は気体定数である。しかし、実在気体では、気体が低温、高圧になるほど完全気体からのずれが大きい。このようなずれを補正した実在気体の状態方程式の 1 つに式(2)に示すファンデアワールス(van der Waals)の式がある。ファンデアワールスの式を説明せよ。

$$\left\{ P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT \quad (2)$$

[2] 固体では、多くの場合それを構成する原子、分子あるいはイオンなどの粒子が規則正しく配列している。そのため外形も固有の角度で交わる面によって取り囲まれている場合が多い。このような固体を結晶という。下の [A] ~ [D] は、4 種類の異なる結晶の特徴を述べたものである。それぞれ、どのような結晶の特徴を述べたものか、[] 内に記入せよ。

[A] (i)硬くてもろい。

(ii)かなり高い融点を持つ。

(iii)純粋な結晶は動きうる電子を持たないので、電気の不良導体である。しかし、水に溶かすか、融解すると電気を通すようになる

[B] (i)密度が低いので柔らかい。

(ii)結合力が弱いので融点、沸点ともに低い。

(iii)電子が分子内にとどまっているので電気伝導性を示さない。

[C] (i)強い結合力のため硬く、融点も高い。

(ii)電子が局在しているので、電気、熱の不良導体である。また、光を吸収することが少ないので無色透明である。

[D] (i)結晶内の結合は強いが、方向性がないので変形しやすい。

(ii)結合の強さに応じて融点の低いものも高いものもあり、硬さもまちまちである。

(iii)電子が自由に動けるため、熱、電気の良導体である。

[A] [] 結晶, [B] [] 結晶
[C] [] 結晶, [D] [] 結晶

[3] 塩化ナトリウム型結晶構造における，陽イオンと陰イオンの最小半径比が 0.414 であることを説明しなさい。

[4] 金属銅は面心立方型の構造をとっている。銅原子を球とみなして，その金属結合半径を求めよ。ただし，銅の密度を 8.93g/cm^3 ，銅の原子量を 63.6 とする。

[5] 理想的な結晶では，格子点がすべて規則正しくイオン，原子，分子によって占められている。しかし，実在の結晶では，これらが格子点からずれたりするために，結晶が理想結晶であることはまれであり，しばしば格子点が空孔であるか，不純物で占められている。結晶における，これらの不規則性を格子欠陥という。化学量論的欠陥や非化学量論的欠陥というときの，「化学量論的」とはどのようなことをいうのか説明せよ。

[6] 液相のモル体積 (1mol あたりの体積) を V_l , 気相のモル体積を V_g とする。液相から気相に変化するときのモル体積の増加 ($V_g - V_l$) を ΔV , L_v をこの相変化に伴う 1mol あたりの蒸発熱とすると, 蒸気圧曲線 (L-G 曲線) の傾きは, クラジウス-クラペイロン式と呼ばれる式(1)で与えられる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T\Delta V} \quad (1)$$

2つの温度 T_1 および T_2 において, ある液体の蒸気圧がそれぞれ P_1 および P_2 であれば, クラジウス-クラペイロン式から式(2)が導かれる。ここで, \log は底が 10 である常用対数を示す。自然対数を \ln で示すと, $\ln(x) = 2.303\log(x)$ である。

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

(1) クラジウス-クラペイロン式から式(2)を導け。

(2) 蒸気圧を 100 Torr に保っているときの水素の沸点を求めよ。ただし, 水素分子の蒸発熱は 451.9 kJkg^{-1} であり, 水素の 1 atm での沸点は 20.4 K である。ここで, 水素原子の原子量は 1.008 とする。

[7] 相律によれば、ある温度、ある圧力で、多くの相が互いに平衡にあるとき、共存する相の数を変えることなく自由に変えられる条件の数を、平衡系の自由度という。成分の数を c 、相の数を p とすれば、自由度 f は(3)式で与えられる。

$$f = c - p + 2 \quad (3)$$

蒸気圧平衡に相律を適用すると、温度が与えられるとその蒸気圧は決まり、蒸気圧が与えられると温度が決まってしまうことを説明せよ。

[8] 次の濃度の表現(1)~(3)はどのように定義されているか、また文(4)はどのようなことを意味しているか説明せよ。

(1)モル分率：

(2)モル濃度：

(3)重量モル濃度：

(4)「似たものは似たもので溶かす」(Like solves like.)：

[9] ある変化が自発的に進行するかどうかは、自由エネルギーを指標とすることができる。自由エネルギー変化 ΔG は、エンタルピー変化を ΔH 、エントロピー変化を ΔS 、温度を T とすると、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で表される。

(1)ある変化が自発的に進行するかどうか、どのようにして予測することが出来るか。

(2)融点以上の温度で氷が溶ける現象を、 ΔG 、 ΔH 、 ΔS を用いて説明せよ。[ヒント：氷の持つエネルギーに比べて、それが溶けて生じた水の持つエネルギーのほうが大きい。無秩序さの度合いはエントロピーで表現され、たとえば、液体である 0°C の水は結晶である 0°C の氷よりもはるかにエントロピーが大きい.]