

一般化学Ⅱ試験問題

11M 皇紀 2672年2月3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) ヘルムホルツの自由エネルギーを用いて、(1)を誘導せよ。

次に、(1)を利用して、(3)、(4)が成り立つことを示せ。

$$(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T \cdots (1)$$

$$(\partial U/\partial V)_T = -P + T(\partial P/\partial T)_V \cdots (3)$$

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_0 T / \beta \cdots (4)$$

- 2) 25°Cにおける水銀の密度が圧力と無関係に、13.5 g/cm³であるとすれば、圧力が1 atmから101 atmに変化したときのギブスの自由エネルギー変化 (J・mol⁻¹) を求めよ。
2. 2 molの窒素が 27°C, 1 atm から 127°C, 5 atm に変化する場合は、1) ΔS 、2) ΔH を計算せよ。3) この変化における ΔG の評価について考察せよ。ただし、窒素の定圧モル比熱は、 $C_{p,m} = 27.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし、また、窒素は理想気体とする。
3. ベンゼンの沸点は 1 atm で 80°C である。この温度における蒸発熱を計算せよ。
なお、60°C における蒸発熱は、 $7668 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、液体および気体のベンゼンの定圧モル比熱はそれぞれ、 36.2 、 $20.3 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。60°C、及び 80°C における自由エネルギー変化、 ΔG を計算せよ。また、それぞれの温度におけるこの変化の可逆性について論ぜよ。
4. 気体状のベンゼン、シクロヘキセン(C_6H_{10})、及びシクロヘキサンの標準生成熱は、それぞれ、 82.9 、 -3.3 、 $-123.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。1) シクロヘキセンの水素化熱を計算せよ。2) ベンゼンの構造が仮想的ケクレ構造であるとして、その水素化熱を求めよ。3) 実際のベンゼンの水素化熱を計算の上、2) の値と比較し、ベンゼンの非局在化エネルギーを計算せよ。
5. 次の化合物を共鳴構造式により表示し、更に、オービタル表示せよ。ただし、 σ 結合は、直線表示、 π 結合のみオービタル表示とすること。
1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ 2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ 3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$

6. 次の現象を化合物の構造式に基づき説明せよ。

- 1) アンモニアの $pK_a = 4.75$ であるのに対し、アニリンの $pK_a = 9.42$ である。更に、アニリンを臭素化すると、o, p-位に臭素が置換した 2, 4, 6-トリブロムアニリンが生成し、臭素化の反応性はベンゼンより遙かに高い。
- 2) エタノール $pK_a = 15.9$ (中性) であるのに対し、フェノールは、 $pK_a = 10.0$ (弱酸性) を示し、2, 4, 6-トリニトロフェノールは強酸性 ($pK_a = 0.8$) を示す。

必要に応じて次の数値を用いよ。

$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ or $0.082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; 水銀の原子量 = 200.6; $1 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 = 0.1013 \text{ J}$;
 $\ln 3.0 = 1.0986$, $\ln 4.0 = 1.3863$, $\ln 5.0 = 1.609$, $\ln 3.33 = 1.2030$, $\ln 3.53 = 1.2613$

熱力学平衡のギブスエネルギー ΔG は、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ であり、 ΔG が負の値であれば、反応は自発的に進行する。また、 ΔG が正の値であれば、反応は非自発的に進行する。したがって、反応の自発性を判断するために、 ΔG の値を計算する必要がある。

1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ 3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 5) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 6) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 7) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 8) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 9) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 10) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$