

一般化学Ⅱ試験問題

14M 皇紀 2675年2月4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。

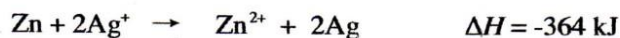
1. 最大仕事関数、 A を用いて、 $dA = -PdV - SdT$ ----- (1) を誘導し、(2), (3) が成り立つ事を示せ。

$$(\partial P / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T \text{ ----- (2)}$$

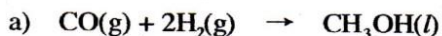
$$(\partial U / \partial V)_T = -P + T(\partial P / \partial T)_V \text{ ----- (3)}$$

また、 $C_p - C_v = \alpha^2 V_0 T / \beta$ が成り立つことを示せ。ただし、 α は膨張率、 β は圧縮率である。

2. 25°C , 1気圧における次の反応を利用して電池を組み立てた処、起電力 $E^\circ = 1.56\text{ V}$ が観測された。この反応における ΔG° と E° の関係式を誘導し、 ΔS° を求めよ。
また、この反応の平衡定数 $\ln K$ を計算せよ。

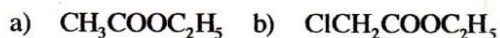


3. 次の各物質の、 G° , S° を用いて、下の反応の ΔG° , ΔS° 及び ΔH° を計算せよ。反応は 25°C で行われるものとする。

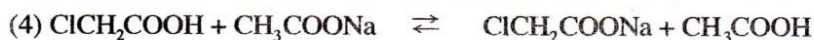
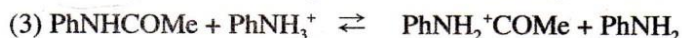


物質	$\text{H}_2\text{O(g)}$	CO(g)	$\text{H}_2\text{(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH(l)}$	$\text{C}_{(\text{graphite})}$
$S^\circ / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	45.11	47.30	31.21	30.30	1.36
$G^\circ / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-54.64	-32.81	0	-39.74	0

4. エステルの塩基触媒加水分解において、次の a), b) 2つの化合物の中、どちらが反応性が高いか。反応機構(反応性中間体)を描いて説明せよ。



5. 次の反応は、左右何れの方に傾くか。簡単な理由と共に述べよ。ただし、変化の方向と理由が矛盾していれば点数にはならない！



6. 次の反応の生成物を示し、また、共鳴構造式を用いその反応機構を簡単に示せ。
ただし、置換の詳細は省略しても良い。



必要に応じて次の数値を用いよ。

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ or $0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}$

14M 一般化学試験問題解答

1.

ヘルムホルツの自由エネルギーより

$$A = U - TS \quad \dots ①$$

辺々微分して

$$dA = dU - TdS - SdT$$

準静的過程なので

$$dU = TdS - PdV$$

従って

$$dA = -PdV - SdT \quad (1)$$

ここで、

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

なので、係数を比較して、

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \dots ②$$

よって、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left[-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V \\ &= \left[-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T \quad (\because \text{置換可}) \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (2) \end{aligned}$$

①より $U = A + TS$

辺々Tを定数としてVで偏微分し、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ &= -P + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\because ②) \\ &= -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\because (2)) \end{aligned}$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3)$$

13) $\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ を代入し、

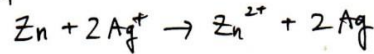
$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

また、 $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 、 $\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ なのだから

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\alpha}{\beta}$$

$$\therefore C_p - C_v = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} T = \frac{\alpha^2}{\beta} V_0 T$$

2.



$$\Delta H = -364 \text{ kJ}$$

Zn n mol 反応したとすると

e^- は $2n$ mol 移動する。

$$\text{電気的仕事} -W_{\text{elect}} = I^2 R t$$

内部抵抗のした仕事

$$-W_g = I^2 r t$$

(R は外部抵抗、 r は内部抵抗とした)

ここで、

$$I = \frac{E^0}{R+r}$$

$$Q = 2nF = It \quad (F: \text{ファラデー定数})$$

$$\therefore t = \frac{2nF}{I} = \frac{R+r}{E^0} 2nF$$

よって、

$$\Delta G = W_{\text{正味}}$$

$$= W_{\text{elect}} + W_g = -I^2 (R+r) t$$

$$= -\left(\frac{E^0}{R+r}\right)^2 (R+r) \frac{R+r}{E^0} 2nF$$

$$= -2nF E^0$$

$$= -2n \cdot 96485 \text{ C} \cdot E^0$$

$$= -192970 n E^0 \quad (n: \text{モル数})$$

ギブスの自由エネルギーより

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S^0$$

$$\Delta S^0 = \frac{-\Delta G + \Delta H}{T} = \frac{-364 \text{ kJ} + 192970 n E^0}{298 \text{ K}}$$

$$= \frac{-364000 + 301033.2 n}{298}$$

$$= -\frac{62966.8}{298}$$

$$= -211.3 \text{ J} \approx -211$$

(モルに閉じた値ではないので、
より厳密に $n = 1 \text{ mol}$ とした)

$$\text{また、} \Delta G = -RT \ln K \text{ より}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{301033.2 n}{8.314 \times 298}$$

$$= 121.5 \approx 122$$

(上に同じ)

24M 一般化学試験問題解答

3.

$$\begin{aligned} a) \Delta G^{\circ} &= G^{\circ}(\text{CH}_2\text{OH}, l) - \{ G^{\circ}(\text{CO}, g) + 2G^{\circ}(\text{H}_2, g) \} \\ &= -39.74 - (-32.81 + 2 \times 0) \\ &= -6.93 \text{ [kcal/mol]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= S^{\circ}(\text{CH}_2\text{OH}, l) - \{ S^{\circ}(\text{CO}, g) + 2S^{\circ}(\text{H}_2, g) \} \\ &= 30.30 - (47.30 + 2 \times 31.21) \\ &= -79.42 \text{ [cal/mol]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \\ &= -6.93 \times 10^3 + 298 \times (-79.42) \doteq 30.60 \times 10^3 \text{ [cal/mol]} = 30.60 \text{ [kcal/mol]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) \Delta G^{\circ} &= G^{\circ}(\text{CO}, g) + G^{\circ}(\text{H}_2, g) - \{ G^{\circ}(\text{C(graphite)}), G^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, g) \} \\ &= -32.81 + 0 - (0 - 51.64) \\ &= 21.83 \text{ [kcal/mol]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= S^{\circ}(\text{CO}, g) + S^{\circ}(\text{H}_2, g) - \{ S^{\circ}(\text{C(graphite)}) + S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, g) \} \\ &= 47.30 + 31.21 - (1.36 + 45.11) \\ &= 78.51 - 46.47 = 32.04 \text{ [cal/mol]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \\ &= 21.83 \times 10^3 + 298 \times 32.04 \\ &\doteq 31.37 \times 10^3 \text{ [cal/mol]} \\ &= 31.37 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

問4以降は、正確な解答を作ることができませんでした。手塚先生からいただいたコメントをもとに考えてください。

問4について

反応が全く理解できていない！

男は女の魅力に惹かれる。男とは、OHであり、女とはエステルである。アニオンは+に引かれる。女の魅力とは、 $\delta+$ 電荷密度である。Cl による -I 効果により、クロル酢酸エステルのカルボニル炭素の $\delta+$ 電荷密度は増大する。故に、OHが引き付けられ易い。または、反応性中間体の構造は、図のようにアニオンとなる。故に、-電荷の分散により安定化する。Clの -I効果により、安定な反応性中間体が生成するので、クロル酢酸エステルの方が反応性が高く

なる。

せめて、以上のようなストーリーは考えて欲しい。

