後期化学試験問題

02M　皇紀 2663年1月 28日　(1~3 必須、4~7の中 2問選択)

1. 5 molの酸素が27°C, 1 atmから127°C, 5 atmに変化する場合の、① ΔSを計算せよ。② ΔHを計算せよ。③ この変化が一定の外圧 5 atmと127°Cの非常に大きな熱浴に急にさらされる事によって起こったと考え、出入りする熱、Qと系外のエントロピー変化を計算せよ。この変化は可逆か不可逆か、答えよ。ただし、酸素の定圧モル比熱は、$C_{p,m} = 29.1\ JK^{-1}mol^{-1}$とし、また、酸素は理想気体とする。

2. 次の反応を利用して電池を組み立てた。この電池の起電力は、E = 1.56V で、内部抵抗 $R_i = 2\Omega$ である。 0.001mol の亜鉛が反応する時、1) 内部抵抗による仕事と発生する熱量を計算せよ。ただし、1F = 96485 Coulomb とする。

$$Zn + 2Ag^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2Ag \qquad \Delta H = -364\ kJ$$

$$Zn\,|\,Zn^{2+}\,\|\,Ag^+\,|\,Ag$$

2) また、この電池に、$R_M = 198\ \Omega$ のモーターを取り付けた場合、モーターによる仕事と内部抵抗による発熱とはいくらになるか。

3) この電池反応において流れる電流が0の時、$W_{max} = \Delta G = -nEF$となることを示せ。

3. 先日信大病院の工事現場から、「醫學生無鳥里蝙蝠」と書かれた木片が出土した。この木片に含まれる ^{14}Cの相対存在量を調べたところ、現在の木材に含まれているものの 7/10であった。この木片は何年前のものか。ただし、^{14}Cの半減期は5600年である。

4. 2 成分系において、α相とβ相の2相平衡にある時、各相における各成分の化学ポテンシャルが相等しい ($\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$) ことを証明せよ。

5. 分子 1)、2) の共鳴構造式を描き、アニリンがアンモニアよりも塩基度が低い理由、及び、ベンズアルデヒドの臭素化においてオルト、パラ体が生成しないことを説明せよ。1) $C_6H_5NH_2$　2) C_6H_5CHO

6. 次の事実についてその理由を構造式に依って説明せよ。
ケン化反応において、$MeOCH_2COOEt$は酢酸エチルより反応性が高いのに、$p\text{-}MeOC_6H_4COOEt$は、C_6H_5COOEtより反応性が低い。

7. アセトアルデヒドの熱分解において、分解速度が$[CH_3CHO]^{3/2}$に比例する事を示せ。また、熱分解における主生成物がCH_4とCOであるのに対し、塩基触媒下では、$CH_3CH(OH)CH_2CHO$である。反応機構を示し両者の相違を説明せよ。

1atm·l = 101.325J; R = 8.314 $JK^{-1}mol^{-1}$; ln2 = 0.693; ln3 = 1.099; ln4 = 1.386; ln5 = 1.609; ln7 = 1.946; ln10 = 2.303; log3.28 = 0.516; log1.23 = 0.090

No. 02-1

Date

02M　後期化学試験問題解答

1.　O_2 5mol, 300K, 1atm　$\xrightarrow{\Delta S,\ \Delta H}$　O_2 5mol, 400K, 5atm

ΔS_1, ΔH_1 → O_2 5mol, 400K, 1atm → ΔS_2, ΔH_2

エンタルピー、エントロピーは共に状態関数であり、道すじによらず変化量は同じ。よって、2つの経路に分けて考える。

(1) まず ΔS_1 を求める。等圧過程より $dp=0$, $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dQ}{dT} = C_p$ (P.174K (8-9))

$dS = \frac{dQ}{T}$ なので (P.185 (8-24))　$\Delta S = \int dS = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{nC_p}{T} dT$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{5C_p dT}{T} = 5C_p \left[\ln T\right]_{T_1}^{T_2} = 5C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \times 29.1 \ln \frac{4}{3} \fallingdotseq 41.76\ (J/K)$$

次に ΔS_2 を求める。等温過程より $dU=0$

よって $dQ = dU + pdV$ ⇒ $dQ = pdV$ (P.172 (8-3))

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} = nR\left[\ln V\right]_{V_1}^{V_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nR \ln \frac{nRT/p_2}{nRT/p_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 5 \times 8.314 \ln \frac{1}{5} = -66.89\ J/K$$

$\therefore \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -25.13\ (J/K)$

(2) ΔH_1 を求める。等圧過程なので $dp=0$　$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} 5C_p dT = 5C_p(400-300) = 5 \times 2.91 \times 100 = 14550\ (J)$$

$$\Delta H_2 = \int dH = \int (dU + pdV + Vdp) = \int pdV + \int Vdp = \int \frac{nRT}{V} dV + \int \frac{nRT}{p} dp$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 5 \times 8.314 \times 400 \left\{\ln \frac{1}{5} + \ln 5\right\} = 0$$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 14550\ (J)$

$Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} 5C_p dT = 5C_p(400-300) = 14550\ (J)$

02-2

No.

Date

$Q_2 = \int (dH - Vdp) = -\int V dp = -\int nRT \frac{dp}{P} = -nRT[\log P]_5^{\quad} = -26754\,(J)$

$\Delta S_{系外} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = -\frac{41304}{400} = -103.26\,(J/K)$

$\Delta S_{系内} + \Delta S_{系外} < 0$ なので 不可逆

<2> (03Mつぎと同様)

$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$

0.001 mol の Zn が反応 → 0.002 mol の Ag 生成　0.002 mol の電子が移動

この反応により、364(J) のエネルギーが解放される。

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ より、 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

$= W_{rev} + Q$ ← (P.190より $dG = d'W_{rev}$, P.185より $dS = \frac{dQ}{T}$)

(1) $I = \frac{V}{R} = \frac{1.56}{2.0} = 0.78\,(A)$

0.002 mol の電子の持つ電気量 $= 0.002 \times 96485 = 193$ (クーロン)

$0.78t = 193$　$t = 247\,(s)$

$-W_{\text{外}} = I^2Rt = (0.78)^2 \times 2 \times 247 = 301\,(J)$ ← 内部抵抗による仕事

$-364 = Q - 301$　$Q = -63\,(J)$

(2) $I = \frac{1.56}{2+198} = 0.0078\,(A)$　$0.0078t = 193$　$t = 24700\,(s)$

$-W_{\text{外}} = (0.0078)^2 \times 2 \times 24700 = 3.005\,J$

$-W_{elect} = (0.0078)^2 \times 198 \times 24700 = 297.5\,J$

(3) $I \rightarrow 0$ のとき、$-W_{\text{外}} \rightarrow 0$, $-W_{elect} \rightarrow$ 最大

よって、$-W_{elect} = I^2Rt$

Zn 1mol に対して $I = \frac{nLe}{t}$　$t = \frac{nLe}{I}$　(Lはアボガドロ数)

$-W_{elect} = \frac{I^2RnLe}{I} = IRnLe = nEF$ ($E = IR$, $F = Le$ より)

02-3

(N.H.K)

3 (解1) $\frac{1}{5}$倍 $\cdots \frac{2}{10}$ ← 物理でよく出る公式：

倍 $\log(\frac{1}{5}) \cdots \log\frac{2}{10}$ $(\frac{1}{2})^{\frac{t}{\text{半減期}}} = (\text{相対存在量})$

$-\frac{t}{5600}\log 2 \cdots \log 7 - \log 10$

$-\frac{t}{5600} \cdots 0.693 \cdots 1.9816 - 2.303 \cdots -0.357$

$t \cdots 5600 \cdots \frac{2.303}{0.693} \cdots 2884.8 \cdots \fallingdotseq 2885$

僕は上記の方法でやりますが化学で習ったことを使いたい、という人はお下記の方法でどうぞ。

(解2) この問題でおこる反応は一次反応 (A → B)

$\therefore v = -\frac{d[A]}{dt} \cdots k[A]$

$\Leftrightarrow -\frac{d[A]}{[A]} \cdots k\,dt$

$\Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} \cdots \int_0^t k\,dt$

$\Leftrightarrow \log\frac{[A]_0}{[A]} \cdots kt$

半減期 $\cdots$ 5600 $([A]:[A]_0 = 1:2$ より)

$k \cdots \frac{1}{5600}\log 2 \cdots (*)$

$\therefore \frac{2}{10}$ 減期は $\log\frac{10}{7} \cdots \frac{1}{5600}\log 2 \cdots t$

$\frac{t}{5600}\log 2 \cdots \log 10 - \log 7$

よって上と同じになる

(*) … 半減期は非常に頻繁に使うのでこれくらいは覚えてしまう。

なので (n半減期) $\cdots \frac{1}{2^n}$ と覚えておくのも一つの手です。

02-4

Date . . No.

4. ←02M3番と同じ

α相とβ相が相平衡にある時
熱量の移動がないので、 $T^\alpha = T^\beta$
力学的平衡にあるので、 $p^\alpha = p^\beta$

$$\ast \begin{cases} dG^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_1}\right) dn_1^\alpha + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right) dn_2^\alpha \\ dG^\beta = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right) dn_2^\beta + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right) dn_2^\beta \end{cases} \quad \begin{cases} dG^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)^\alpha dn_1^\alpha + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)^\alpha dn_2^\alpha \\ dG^\beta = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)^\beta dn_1^\beta + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)^\beta dn_2^\beta \end{cases}$$

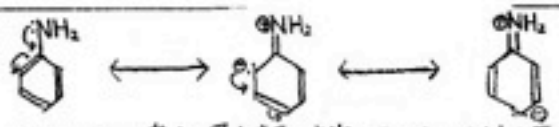
閉鎖系なので、 $dn_1^\alpha + dn_1^\beta = 0$, $dn_2^\alpha + dn_2^\beta = 0$
これを ∗ に代入する。
系全体の自由エネルギーの変化 dG は、 $dG = dG^\alpha + dG^\beta = 0$

$$\begin{aligned} dG &= dG^\alpha + dG^\beta \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} - \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \right\} dn_1^\alpha \\ &\quad + \left\{ \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} - \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_2}\right) \right\} dn_2^\alpha \end{aligned}$$

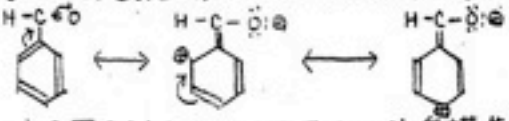
相平衡より $dG = 0$

$$\therefore \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \qquad \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_2}\right)_{T,P,}$$

$$\therefore \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

5. 1) 

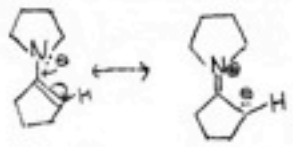
アニリンは共鳴効果を起こす為、アニリンのNの電子密度が低下する
そのためH⁺を引きつけにくくなるため、アンモニアよりも塩基度が低い

2) 

上の図のようにベンズアルデヒドは共鳴構造式においてオルト、パラ
位が正に帯電するため、臭素が付加しない

Date . . No.

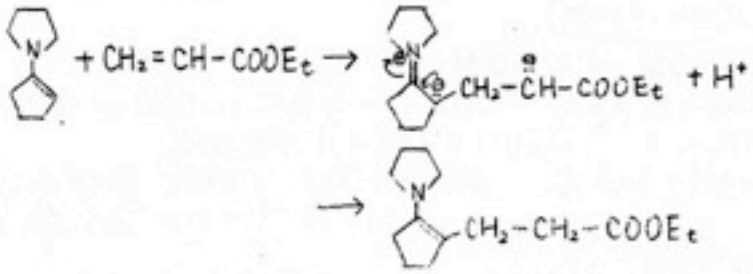
5.



$CH_2=CH-COOEt \longleftrightarrow {}^{\oplus}CH_2-CH-COOEt$

反応物は上のような共鳴構造式をとる

よって



$+ CH_2=CH-COOEt \rightarrow$ $CH_2-CH-COOEt + H^+$

$\rightarrow$ $CH_2-CH_2-COOEt$

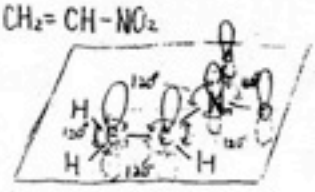
となる

以上より問題文のような反応が成り立つ

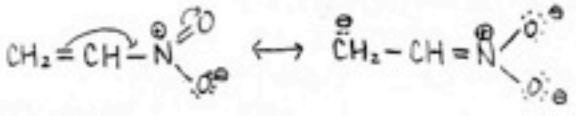
6. 1) $CH_2=CH-NH_2$



$CH_2=CH-NO_2$



2) $CH_2=CH-\overset{\oplus}{N}H_2 \longleftrightarrow {}^{\oplus}CH_2-CH=\overset{\oplus}{N}H_2$



2

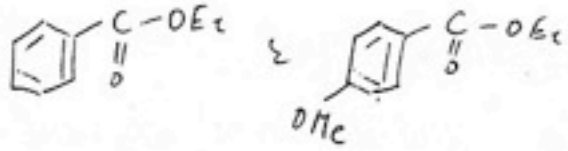
02-5

No.

02M [6] Date

MeO-CH_2-C(=O)-OEt と H-CH_2-C(=O)-OEt (Et) で
比較すると、H より OMe の方が電子吸引性が
大きいため、前者の方が反応性が大きい。

例1.



を比較すると

後者には見えの通り、ベンゼン環に -OMe 基が着いている。
ベンゼン環に着いた -OMe は オルト・パラ配向性 (P.261)。
置換基にあるため +R 効果（電子を追い出す）を示す
したがって、後者には電子供給基があることになり
前者に比べて反応性は劣る。

※ 教科書 P.254～255 によると、電子吸引基をもっている
エステルほど反応性に高いとある。

7 この問題は99年から毎年でています 必ずやって下さい。

アセトアルデヒドの熱分解の反応は覚えて下さい。

① $CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + \dot{C}HO$

② $CH_3CHO + CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + CO + \dot{C}H_3$

③ $CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_3} (2CH_3) \rightarrow C_2H_6$

また求めるものは $v = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3[CH_3CHO][CH_3]$ です。

(分解速度) = (生成速度)

(この反応で主に行われるのは②の生成であるため、②の式の反応速度がアセトアルデヒドの分解速度となります。)

解答) $\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - 2k_3[CH_3]^2 = 0$

$\therefore [CH_3] = \left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]^{\frac{1}{2}}$

$\therefore v = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3[CH_3CHO][CH_3]$

$\Leftrightarrow v = k_3\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$

(定数)

$\therefore v = k[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$ となり速度は $[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$ に比例する。

アセトアルデヒドの熱分解の第2段階

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3 \longrightarrow CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}- + CH_4$

└CH_3によってアルデヒド水素原子が引き抜かれる酸化反応。

($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ アルデヒド水素)

(メチル基のC-H結合のH原子はエネルギー的に安定なので引き抜かれにくい。)

塩基触媒下では、アセトアルデヒド($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)のアルデヒド水素ではなく、$CH_3$からプロトンが抜ける

$\therefore CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + OH^- \longrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O$

さらに

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + {}^-CH_2CHO \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{|}{C}}H-CH_2CHO \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_2CHO + OH^-$ となり

ヘキセノール-3-アル-5が生成される。