

長崎大学大学院工学研究科博士課程(5年一貫制)

グリーンシステム創成科学専攻

令和3年度一般入試

基礎化学

解答にあたっての注意事項

1. 解答はすべて解答欄に記入すること。問題用紙は4枚ある。
2. 問題用紙の上段の受験番号欄には受験番号のみを記入すること。
3. 試験終了時には、用紙を全て回収する。

問題 1. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ と $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ の 298K における標準生成エンタルピー ΔH_f° および標準エントロピー ΔS° を下表に示す。 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ の平衡反応に関する以下の問に答えよ。気体は全て完全気体(理想気体)を仮定せよ。必要があれば、次の数値を用いよ。

気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	52.47	0	-84.67
$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	219.22	130.57	229.49

- 1) 298K における標準反応エンタルピー ΔH_r° および標準反応エントロピー ΔS_r° をそれぞれ求めよ。
- 2) 298K における標準反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG_r° を求めよ。
- 3) 298K における熱力学的平衡定数 K を求めよ。
- 4) 298K におけるモル分率 x で表した平衡定数 K_x は、全圧 0.01 bar においていくらか求めよ。

<解答欄>

問題 2.

(1) 以下の分子またはイオンの形を VSEPR 則から推測し、それぞれの立体構造を図示し、分子の形の名称を答えよ。

- (a) ICl_5 (b) ICl_4^- (c) PCl_4^+ (d) CO_2

(2) 単核オキソ酸の強度は、Pauling が提出した次の 2 つの経験則にまとめられる。

(i) $\text{O}_p\text{E}(\text{OH})_q$ で表されるオキソ酸では $\text{p}K_a \approx 8 - 5p$

(ii) 多塩基酸 ($q > 1$ の酸) の逐次酸解離の $\text{p}K_a$ 値は、ひき続いてプロトン解離が 1 回起こるごとに 5 単位ずつ増加する。

硫酸、リン酸、炭酸の立体構造を書き、それぞれの酸の $\text{p}K_a$ 値を Pauling の経験則を用いて推定せよ。ただし、多塩基酸については、すべての $\text{p}K_a$ 値を答えるものとする。

硫酸

リン酸

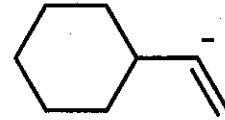
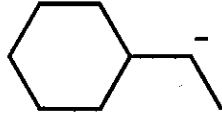
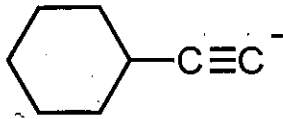
炭酸

(3) 以下の錯体について化学式および立体構造を書け。ただし、化学式中のエチレンジアミンは en と省略してよいものとする。

- ① *trans*-ジクロロビス(エチレンジアミン)ルテニウム(II) ② μ -ヒドロキソ-ビス[ペンタアンミンクロム(III)]塩化物

問題 3.

(1) 次のイオンを比較して、塩基性度が低いものから順に並べよ。また、その理由を記せ。



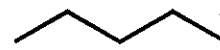
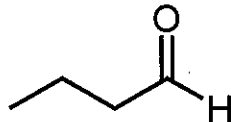
塩基性度の順序

<

<

理由

(2) 次の分子を比較して、融点が低いものから順に並べよ。また、その理由を記せ。



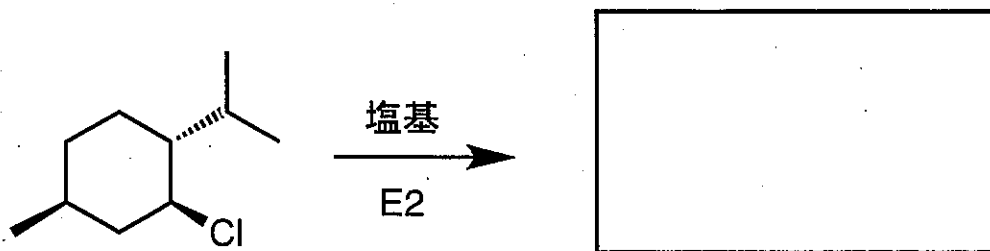
融点の順序

<

<

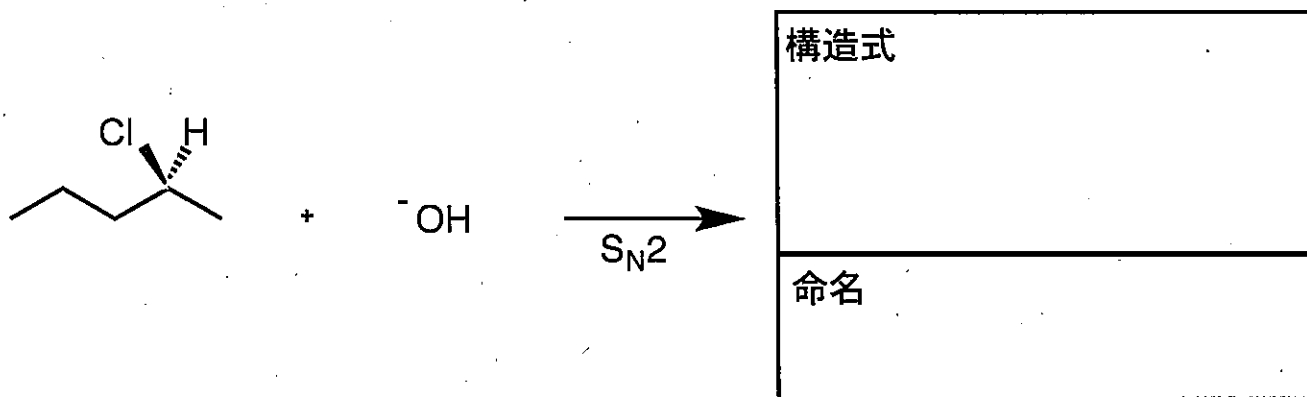
理由

(3) 次のハロゲン化アルキルから得られる E2 脱離反応による生成物を空欄に示し，反応機構を記せ。



反応機構

(4) 次のハロゲン化アルキルを S_N2 反応させたときに得られる生成物の構造式を空欄に示し命名せよ。また，その際の反応機構を記せ。



反応機構