

化学（90分）

〔注意事項〕

1. 監督者の指示があるまで、この問題用紙と解答用紙を開いてはいけません。
2. 問題は、表紙を除いて、7ページからなっています。また、解答用紙は3枚、下書用紙（または計算用紙）は1枚あります。監督者から解答開始の合図があったら、問題用紙、解答用紙、下書用紙（または計算用紙）を確認し、落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば、手をあげて監督者に知らせなさい。
3. 解答用紙には、受験番号を記入する欄がそれぞれ2箇所ずつあります。監督者の指示に従って、すべての解答用紙（合計3枚）の受験番号欄（合計6箇所）に受験番号を必ず記入しなさい。
4. この問題用紙の白紙と余白は、適宜下書きに使用してよろしい。
5. 解答は、必ず解答用紙の指定された場所（問題番号や設問の番号・記号などが対応する解答欄の中）に記入しなさい。指定された場所以外への解答は、採点対象外です。
6. 解答用紙は持ち帰ってはいけません。
7. この問題用紙と下書用紙（または計算用紙）は、持ち帰りなさい。
8. 計算機と定規を貸与します。計算機と定規は、試験終了後に回収します。

補足説明

1. 科目等名 化学

2. 補足箇所及び補足内容

I

問3 (a)

(誤) 反応ギブズエネルギーが -237kJmol^{-1} である時、この反応が自発的に

(正) 反応ギブズエネルギーが標準状態で -237kJmol^{-1} である時、この反応が標準状態で自発的に

受験者への周知は、

- ① 各試験室監督責任者が補足箇所及び補足内容を板書
- ② 監督者全員で板書内容を確認
- ③ 監督責任者は問題訂正を板書したことを告げ、補足箇所及び補足内容を読上げる
- ④ 板書が見にくい等、受験者から申出があれば、本誌を見せる
見せた後は監督者が回収し、受験者に渡したままにしない

I

次の問1～問3に答えよ。

問1 以下の問(a)～(c)に答えよ。

(a) つぎの原子の電子配置について、1s軌道、2s軌道、2p軌道に入る電子数を()内に書け。

(a1) 炭素 1s() 2s() 2p()

(a2) ネオン 1s() 2s() 2p()

(b) 例にならって、次の化合物について形式電荷の観点で最適構造のルイス(Lewis)構造式を書け。形式電荷がある場合には、その電荷も書くこと。



(b1) 窒素 N₂

(b2) リン酸イオン PO₄³⁻

(c) 酸塩基について以下の問に答えよ。

(c1) つぎの文中の(ア)および(イ)にあてはまる適切な語句を答えよ。

ルイス酸は(ア)を受容する化学種、ルイス塩基は(ア)を供与する化学種と定義される。一方でブレンステッド酸は(イ)を供与する化学種、ブレンステッド塩基は(イ)を受容する化学種と定義される。

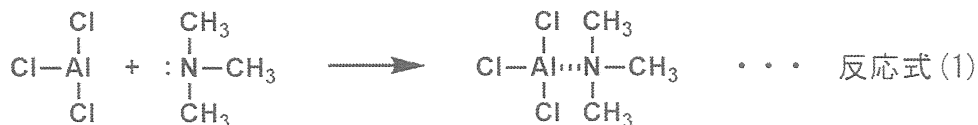
(c2) つぎの塩化アルミニウムとトリメチルアミンの反応(反応式(1))において、塩化アルミニウムとトリメチルアミンはそれぞれどのような化学種か。次の(i)～(iv)から選び、記号で書け。

(i) ルイス酸

(ii) ルイス塩基

(iii) ブレンステッド酸

(iv) ブレンステッド塩基



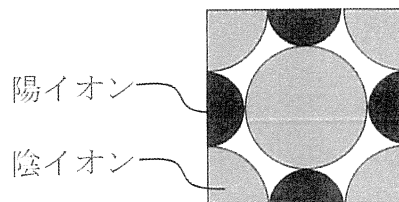
問2 以下の問(a)～(d)に答えよ。

- (a) 塩化ナトリウム NaCl は代表的なイオン結晶である。ナトリウム Na のイオン化エネルギーを 496 kJ mol^{-1} ，塩素原子の電子親和力を 349 kJ mol^{-1} とするとき，1 mol ずつの Na 原子と Cl 原子から 1 mol の Na^+ と Cl^- を生成させるのに必要なエネルギー (kJ mol^{-1}) を求めよ。
- (b) Na^+ と Cl^- の間には，円周率 π を 3.14，誘電率 ϵ_0 を $8.85 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ，電気素量 e を $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ としたとき，イオン間の距離を r として式 (1) で与えられる静電ポテンシャル U が生じる。 Na^+ と Cl^- の距離 r を 0.282 nm (ただし $1 \text{ nm} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$)，アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とするとき，1 mol あたりの NaCl の静電的な安定化エネルギー (kJ mol^{-1}) を求めよ。ただし有効数字は3桁とする。

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \dots \text{式 (1)}$$

- (c) 1 mol ずつの Na 原子と Cl 原子とから 1 mol の NaCl が生成する際の生成エンタルピー (kJ mol^{-1}) を求めよ。

- (d) 右図は陽イオンと陰イオンの配位数を6とする単位格子の断面である。陽イオンの半径を r_+ ，陰イオンの半径を r_- とする時，陽イオンと陰イオンのイオン半径の比 (r_+/r_-) の下限を求めよ。ただし有効数字は3桁とする。



問3 以下の問(a)～(c)に答えよ。

燃料電池とは燃料と外部から供給される酸化剤との化学反応で得られる反応ギブズエネルギーを電気エネルギーに変換するシステムである。

- (a) 酸化剤に酸素を，燃料に水素を用いたときの化学反応 (反応式 (2)) で得られる反応ギブズエネルギーが -237 kJ mol^{-1} である時，この反応が自発的に進行するかどうか答えよ。



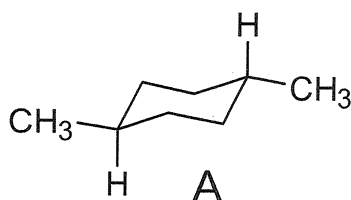
- (b) 反応式 (2) について，負極および正極での反応式をかけ。
- (c) 反応式 (2) について，標準電池電位を求めよ。ただしファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。ただし有効数字は3桁とする。

II 次の問1～問4に答えよ。

問1 分子式 C_4H_8 の化合物について可能な構造異性体と立体異性体をすべて書け。また、それらの化合物名を IUPAC (国際純正応用化学連合) の推奨する命名法に従って書け (カタカナ表記可)。

問2 *trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンに関する次の問 (a) と (b) に答えよ。

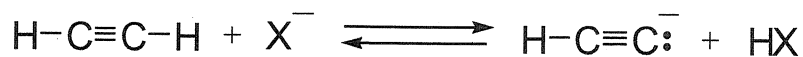
(a) A は、いす形立体配座の一つである。もう一つのいす形立体配座 B と舟形立体配座 C を A にならって書け。



(b) A～C のうち、最も安定な立体配座はどれか、記号で答えよ。また、選んだ立体配座が安定な理由を他の二つの立体配座と比較して説明せよ。

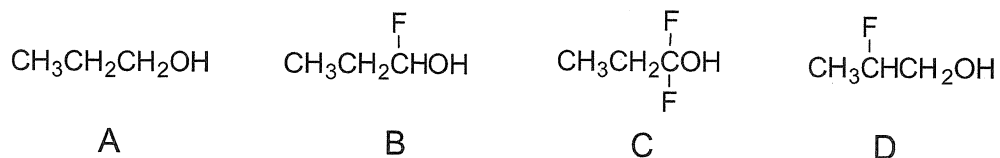
問3 次の問 (a) と (b) に答えよ。

(a) 次の反応において平衡を生成物側に傾けるのに適切な塩基 (X^-) を A～Dの中からすべて選び、記号で答えよ。アセチレンの pK_a は 25 とし、各塩基の共役酸 (HX) の pK_a はカッコ内の数値である。

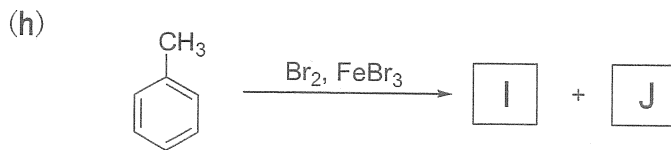
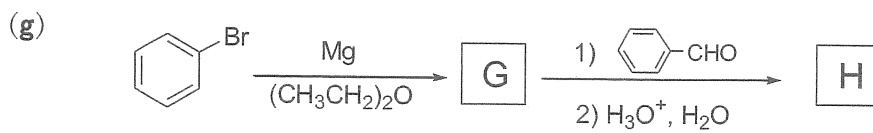
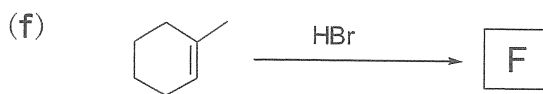
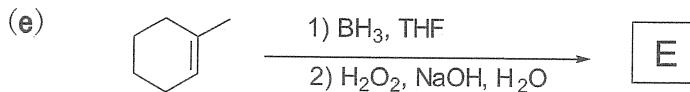
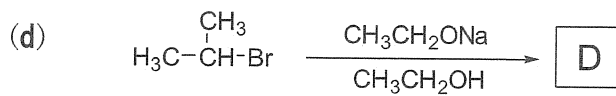
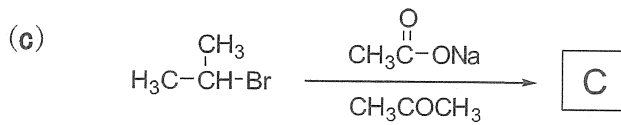
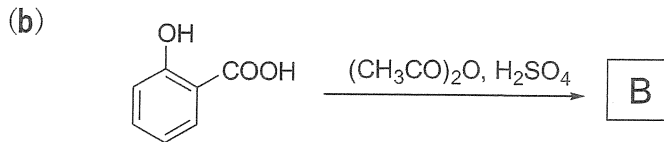
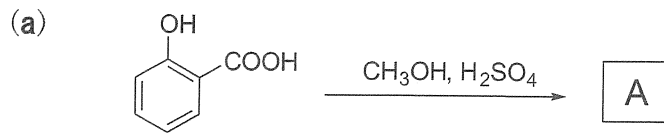


A : CH_3COO^- (4.8) B : H^- (38) C : HO^- (16) D : CH_3^- (50)

(b) 次の化合物 A～D を酸性の強い順に並び替え、記号で答えよ。また、その順になる理由を説明せよ。



問4 次の反応(a)~(h)における主生成物A~Jの構造式を書け。立体異性体を考慮する必要はない。



Ⅲ 次の問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 以下の気体の状態に関する文を読んで問(a)と(b)に答えよ。

理想気体の状態方程式により、圧力と体積の積は、物質質量と温度に比例することが示されている。気体状態の物質 A (温度 T_1 , 体積 V_A , 圧力 P_A) と気体状態の物質 B (温度 T_B , 体積 V , 圧力 P_B) を体積 V の密閉容器に入れて混合した。このとき、気体定数を R とすると、物質 A の物質質量は、 T_1 , V_A , P_A , R を用いて **ア**, 物質 B の物質質量は T_B , V , P_B , R を用いて **イ** と書ける。

まず、この容器全体の温度を T_1 に保つと、物質 A と物質 B はともに凝縮せず、系は平衡状態に達した。このとき、物質 A では混合前後で温度は一定であるため、圧力と体積の積も一定となる。したがって、混合後の物質 A の分圧は、 P_A , V_A , V を用いて **ウ** と書ける。一方、物質 B では混合前後で体積が一定であるため、混合後の物質 B の分圧は、 P_B , T_1 , T_B を用いて **エ** と書ける。

次に、この容器全体の温度を T_1 からゆっくりと下げていくと、温度が T_2 になったところで物質 B のみが①凝縮し始めたとする。このとき、気体状態の物質 B の物質質量が混合前と同じであるとすれば、温度 T_2 における物質 B の飽和蒸気圧は、 P_B , T_2 , T_B を用いて **オ** と書ける。

最後に、この容器全体の温度を T_2 から T_3 までゆっくりと下げた。温度 T_3 において、物質 B の一部が凝縮して液体状態の物質 B になった。このとき、凝縮後の気体状態の物質 B の物質質量は、温度 T_3 における物質 B の飽和蒸気圧 P_0 を用いて **カ** と表せる。凝縮前後で物質 B の物質質量は保存されるため、液体状態の物質 B の物質質量は (**キ** - **ク**) $\times \frac{V}{R}$ となる。

- (a) 空欄 **ア** ~ **ク** に適切な数式を記せ。ただし、本設問では便宜上、気体状態の物質 A と気体状態の物質 B は理想気体としてふるまうものとして計算せよ。また、凝縮によって生じた液体の体積は無視できるものとし、温度を変化させても密閉容器の体積は V のまま変化しないものとする。
- (b) 下線部①について、理想気体としてふるまう物質は圧力や温度を変化させても凝縮しないが、実在気体の場合は圧力をかけると凝縮を起こす。実在気体が凝縮する理由を微視的な観点から説明せよ。

問2 以下の反応速度論に関する文を読んで問(a)~(c)に答えよ。

温度と体積が一定である系において、1次の反応速度式に従う次の反応①と2次の反応速度式に従う次の反応②を考える。



時刻 t における反応物 A のモル濃度を $[A]$ と表すと、反応①の反応速度 v_1 は、 $[A]$ と反応速度定数 k_1 を用いて次のように書ける。

$$v_1 = \boxed{\text{ア}} \quad \dots \text{③}$$

一方、時刻 t における反応物 C のモル濃度を $[C]$ と表すと、反応②の反応速度 v_2 は、 $[C]$ と反応速度定数 k_2 を用いて、次のように書ける。

$$v_2 = \boxed{\text{イ}} \quad \dots \text{④}$$

ここで、式③と④の両辺に、底を e として対数をとると、次のように書ける。

$$\log_e v_1 = \boxed{\text{ウ}} \times \log_e [A] + \log_e k_1$$

$$\log_e v_2 = \boxed{\text{エ}} \times \log_e [C] + \log_e k_2$$

したがって、横軸に反応物のモル濃度の対数を、縦軸に反応速度の対数をとってグラフを描くと直線が得られ、反応の次数が導出される。

ところで、反応①と反応②の反応速度を、反応物のモル濃度を用いて表すと次のように書ける。

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} \quad \dots \text{⑤}, \quad v_2 = -\frac{d[C]}{dt} \quad \dots \text{⑥}$$

時刻 $t = 0$ において、反応物 A のモル濃度を $[A_0]$ 、反応物 C のモル濃度を $[C_0]$ とすると、式③と⑤を組み合わせ、また、式④と⑥を組み合わせ、それぞれの微分方程式を解くことで、次の式が得られる。

$$\log_e \frac{[A_0]}{[A]} = k_1 t \quad \dots \text{⑦}, \quad \frac{1}{[C]} = k_2 t + \frac{1}{[C_0]} \quad \dots \text{⑧}$$

式⑦より、反応①の半減期 τ_1 は、 k_1 を用いて次のように書ける。

$$\tau_1 = \log_e 2 \times \boxed{\text{オ}} \quad \dots \text{⑨}$$

式⑧より、反応②の半減期 τ_2 は、 k_2 と $[C_0]$ を用いて次のように書ける。

$$\tau_2 = \boxed{\text{カ}} \quad \dots \text{⑩}$$

ここで、半減期とは、反応物のモル濃度が初期値の半分に減るまでの時間を指す。

- (a) 空欄 **ア** ~ **カ** に適切な数式または数値を記せ。
- (b) 反応①または反応②に従う、ある反応の半減期を調べたところ、半減期が反応物 A または C の初期のモル濃度に依存しないという結果が得られた。この反応は反応①と反応②のどちらであると考えられるか。「式⑨」と「式⑩」という言葉を含め、根拠とともに示せ。
- (c) 反応②について、反応開始以降の様々な時刻 t における反応物の濃度 $[C]$ のデータを収集し、表 1 に示した。

表 1 時刻 t における反応物の濃度 $[C]$

t / s	$[C] / \text{mol L}^{-1}$
0	0.1000
20	0.0500
40	0.0333
60	0.0250
80	0.0200

以下の問(c1)と(c2)に答えよ。

- (c1) 横軸を時刻、縦軸を濃度の逆数と定めた座標平面が解答欄に示されている。表 1 のデータをもとにグラフを作成せよ。ただし、表 1 の $t = 40 \text{ s}$ に対応するデータ点は、凡例としてグラフ内に黒丸で示されている。また、グラフを作成する際に、必要であれば定規を使用してよい。
- (c2) 問(c1)で描いたグラフから反応速度定数を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。単位を明記すること。

(以 上)