

化学 CHEMISTRY

1. 以下の問いに答えよ.

(1) アンモニアについて、以下の問いに答えよ.

- (1-1) アンモニアの電子式を書け. また, アンモニアが錯体の配位子となる理由を説明せよ.
- (1-2) アンモニアが水素と窒素から生成する反応の化学反応式を書け.
- (1-3) アンモニア 1.00 mol が 298 K で生成する際の標準生成エンタルピーを求めよ. ただし, アンモニアの 298 K での標準生成ギブズエネルギーを $-16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし, 水素, 窒素およびアンモニアの 298 K での標準エントロピーを, それぞれ 130.7, 191.6 および $192.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする. また, 問(1-2)の反応は発熱反応と吸熱反応のどちらであるかを答えよ.
- (1-4) 水素と窒素からアンモニアを工業的に合成する際には, 常温常圧よりも高温高圧の条件が用いられる. その理由を「平衡」と「反応速度」というキーワードを用いて説明せよ.
- (1-5) 水素と窒素からアンモニアを工業的に合成する際には, 触媒が用いられている. 触媒の役割について, 「ギブズエネルギー」および「活性化エネルギー」というキーワードを用いて説明せよ.

(2) 以下の 1 分子反応について、以下の問いに答えよ.



物質 A から, 中間体 I を経由して, 最終的に生成物 P が生成する反応である. 物質 A から中間体 I が生成する反応, および中間体 I から生成物 P が生成する反応はいずれも素反応であり, それぞれの反応速度定数を k_a と k_b とする. ただし, 反応温度は一定とし, k_a と k_b は変化しないものとする.

- (2-1) 物質 A の濃度変化速度 ($d[A]/dt$) を k_a と物質 A の濃度 $[A]$ を用いて示せ.
- (2-2) 中間体 I の濃度変化速度 ($d[I]/dt$) を, k_a , k_b , 物質 A の濃度 $[A]$ および中間体 I の濃度 $[I]$ を用いて示せ.
- (2-3) 定常状態の近似を行い, $d[I]/dt = 0$ であるとした場合の時刻 t における生成物 P の濃度 $[P]$ を, 物質 A の初期濃度 $[A]_0$ を含む式で示せ. ただし, 中間体 I および生成物 P の初期濃度はいずれも 0 であるとする.

2. 以下の問いに答えよ。計算過程も明記すること。

(1) 可逆反応 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ の 373 K における平衡定数 K_p は $2.3 \times 10^9 \text{ Pa}^2$ とする。

(1-1) 平衡定数 K_p を H_2O と CO_2 の分圧 (それぞれ $p(\text{H}_2\text{O})$ および $p(\text{CO}_2)$) で表せ。

(1-2) この温度で全圧が 0.1 MPa の水蒸気と CO_2 との混合ガスを流した場合に、 NaHCO_3 の分解が起こらない水蒸気分圧の範囲を答えよ。

(2) ある金属イオン M_A^+ を含み、 Cl^- と Br^- を含まない溶液がある。この溶液を、 Cl^- と Br^- が $[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-] = 1000$ の濃度比率で存在する溶液に滴下したところ沈殿が生じた。なお、 M_ACl および M_ABr の溶解度積 K_{sp} は、それぞれ $3.02 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^{-6}$ および $9.12 \times 10^{-13} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^{-6}$ とし、イオン強度は一定であるとする。 M_ACl と M_ABr のどちらの塩が最初に沈殿を開始するか説明せよ。ただし、この場合、 M_A^+ は Cl^- および Br^- と錯体を形成しない。

(3) ある金属イオン M_B^+ および Cl^- と Br^- を含む溶液がある。この溶液中では M_B^+ は M_B^+ と共に $[\text{M}_B^+\text{Cl}^-]$ 錯体および $[\text{M}_B^+\text{Br}^-]$ 錯体の形態で存在していた。 $[\text{M}_B^+\text{Cl}^-]$ 錯体および $[\text{M}_B^+\text{Br}^-]$ 錯体の生成定数をそれぞれ K_1 および K_2 とし、溶液中の M_B , Cl , Br 種の総濃度をそれぞれ C_M , C_{Cl} , C_{Br} とする。

(3-1) $[\text{M}_B^+\text{Cl}^-]$ 錯体の濃度を K_1 , $[\text{M}_B^+]$, $[\text{Cl}^-]$ で表せ。

(3-2) C_M を $[\text{M}_B^+]$, K_1 , K_2 , C_{Cl} , C_{Br} で表せ。