

# 化学 CHEMISTRY

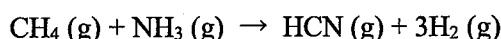
1. 以下の問いに答えよ。計算過程も明記すること。

(1) 化学熱力学について、次の問いに答えよ。

(1-1) 以下の各条件で与えられた反応は自発的に進むかどうか、それぞれ理由を付して判定せよ。ただし、各反応において温度と圧力は一定であるとする。

- (a) 発熱反応で、エントロピー変化 ( $\Delta S$ ) は正である。
- (b) 吸熱反応で、エントロピー変化 ( $\Delta S$ ) は負である。
- (c) 吸熱反応で、エントロピー変化 ( $\Delta S$ ) は正であるが、 $\Delta H < T\Delta S$  である ( $\Delta H$  はエンタルピー変化、 $T$  は絶対温度)。

(1-2) 298 K の標準状態における次の反応について、次の問いに答えよ。



- (a) 298 K での水素分子の標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  (表 1-1 の①) を答えよ。
- (b) 表 1-1 の値を用いて、反応のエンタルピー変化  $\Delta_r H^\circ$ 、反応のエントロピー変化  $\Delta_r S^\circ$  をそれぞれ求めよ。また、この反応が発熱反応であるか、吸熱反応であるかを答えよ。
- (c) 298 K での標準ギブズエネルギー変化  $\Delta_r G^\circ$  を計算し、この反応が 298 K で自発的に進むかどうかを考察せよ。

表 1-1 298 K における標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  と標準エントロピー  $S_m^\circ$

	CH <sub>4</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)	HCN (g)	H <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74.81	-46.11	135.10	①
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	186.26	192.45	201.78	130.68

(2) シアン化水素 (HCN) について、次の問いに答えよ。

- (2-1) HCN が持つ孤立電子対の数を示せ。
- (2-2) HCN が直線状構造を持つ理由を炭素原子の作る混成軌道の観点から説明せよ。
- (2-3) HCN は極性分子かどうか理由とともに説明せよ。

(3) 不活性雰囲気での五酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) の気相分解反応  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  について、以下のような反応機構が提案されている。次の問いに答えよ。ただし、各反応は素反応とする。

第 1 段階  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$  (正反応の速度定数  $k_1$ , 逆反応の速度定数  $k_1'$ )

第 2 段階  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$  (反応の速度定数  $k_2$ )

第 3 段階  $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$  (反応の速度定数  $k_3$ )

- (3-1) この反応機構における中間体を示せ。
- (3-2) 中間体の濃度の正味の変化速度を示せ。
- (3-3) 中間体の濃度の正味の変化速度が無視できるほど小さいとして、定常状態近似を用いて  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度の正味の変化速度を示せ。また、その変化速度を用いて  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応速度を求めよ。

2. 以下の問いに答えよ。計算過程も明記すること。

(1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 水溶液  $50 \text{ cm}^3$  を  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  AgNO<sub>3</sub> 水溶液で滴定する場合を考える。なお、AgCl の  $pK_{sp}$  ( $K_{sp}$  は溶解度積) を 9.55 とする。ただし、イオン強度の変化は無視する。

(1-1) 当量点における銀イオンのモル濃度  $C(\text{Ag}^+)$  の銀イオン指数 ( $p\text{Ag} = -\log C(\text{Ag}^+)$ ) を求めよ。

(1-2) AgNO<sub>3</sub> 水溶液の添加量が  $20 \text{ cm}^3$  および  $150 \text{ cm}^3$  の場合の  $p\text{Ag}$  をそれぞれ求めよ。

(1-3) AgNO<sub>3</sub> 水溶液の添加量が  $20 \text{ cm}^3$  から  $150 \text{ cm}^3$  の領域の沈殿滴定曲線の概略図を、横軸を AgNO<sub>3</sub> 水溶液の添加量、縦軸を  $p\text{Ag}$  として示せ。

(2) アンモニア (NH<sub>3</sub>) と亜鉛イオン (Zn<sup>2+</sup>) を含む溶液について考える。ただし、[Zn(NH<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup> 錯体、[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 錯体、[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 錯体、[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 錯体の逐次安定度定数をそれぞれ  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  とすると、 $\log k_1 = 2.3$ ,  $\log k_2 = 2.3$ ,  $\log k_3 = 2.4$ ,  $\log k_4 = 2.1$  である。それ以外の錯体は形成しないものとする。

(2-1) 溶液中の[Zn(NH<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup> 錯体のモル濃度  $C([\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+})$  を  $k_1$ , 亜鉛イオンのモル濃度  $C(\text{Zn}^{2+})$ , アンモニアのモル濃度  $C(\text{NH}_3)$  を用いて表せ。

(2-2) 最終的に生成する[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 錯体の全安定度定数の値を求めよ。

(2-3) 溶液中の 4 つの亜鉛アンモニア錯体のモル濃度比

$$C([\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}) : C([\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) : C([\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}) : C([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$$

を  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $C(\text{Zn}^{2+})$ ,  $C(\text{NH}_3)$  から必要なものを用いて表せ。

(2-4)  $C(\text{NH}_3)$  が  $C(\text{Zn}^{2+})$  に対して大過剰に存在する条件で  $C(\text{NH}_3)$  を 10 分の 1 に減少させた。減少前後で  $C(\text{Zn}^{2+})$  と  $C([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$  の比 ( $C(\text{Zn}^{2+})/C([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$ ) はどのように変化するか、定量的に説明せよ。