

【1】 次の(a)から(c)について答えなさい。

(a) カチオンの半径(r_c)と酸素イオン O^{2-} の半径(r_o)の比から、酸化物、ケイ酸塩、水酸化物中のカチオンの配位数を推定することができる。次の4つの各カチオンの配位数を推定しなさい。ただし、各イオンのイオン半径は、 $O^{2-}=1.40 \text{ \AA}$, $Si^{4+}=0.41 \text{ \AA}$, $Mg^{2+}=0.65 \text{ \AA}$, $Ca^{2+}=0.99 \text{ \AA}$, $Cs^{+}=1.67 \text{ \AA}$ である。

(X) 金属と半導体の電気伝導度の違いをエネルギーバンドの考え方によって説明しなさい。

(c) 気相解離反応、 $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CS} + \text{S}$ は 1 次反応であり、その速度定数は 1000K において、 $k_1 = 2.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ である。1000K で 10 時間加熱すると、 CS_2 の何%が解離するか。また、この反応の半減期を求めなさい。

【2】可逆的な気体反応 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ に関して答えなさい。

(a) NH_3 , H_2 , N_2 の気体の分圧をそれぞれ $P(\text{NH}_3)$, $P(\text{H}_2)$, $P(\text{N}_2)$ とする。気体の分圧を用いて平衡定数 K_p を表しなさい。

(b) 1 mol の NH_3 気体が入った容器を 350°C に保って平衡状態に到達させた。このときに分解した NH_3 の割合を α として K_p を表しなさい。

(c) 平衡状態において全圧を大きくすると、平衡はどのように移動するか。その理由も述べなさい。

(d) 右方向への反応のエンタルピー変化 ΔH は正の値をとる。平衡状態において温度を上昇させると、平衡はどのように移動するか。その理由も述べなさい。

(e) 温度と平衡定数との間には $d(\ln K_p)/d(1/T) = -\Delta H/R$ という関係が成り立つ。ただし、 R は気体定数 ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) である。350℃における K_p は $1.29 \times 10^3 \text{ atm}^2$ であり、500℃における K_p は $6.67 \times 10^4 \text{ atm}^2$ である。 ΔH を求めなさい。(途中の計算式も示し、 ΔH の単位も明記すること。)

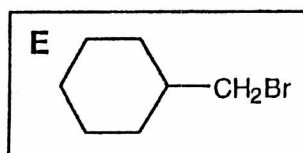
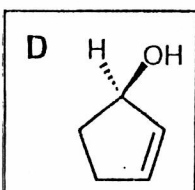
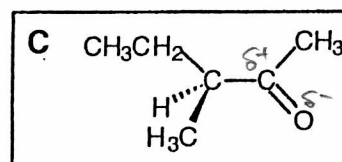
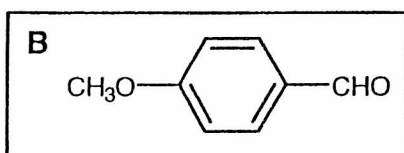
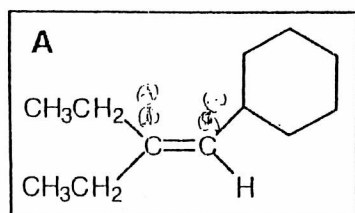
【3】次の文章の(ア)～(サ)に最も適する語句を下の選択肢(a)～(z)の中から選んで記号で答えなさい。さらに、(F)～(L)に相当する有機化合物の構造式を描きなさい。化合物(A)～(E)の構造式は選択肢の下に示した。

トリクロロ酢酸が酢酸よりも強い酸である理由は、(ア) 基であるトリクロロメチル基の (イ) 効果でカルボン酸陰イオンが安定化するためである。化合物 (A) に HBr が付加すると、(ウ) 則に従った化合物 (F) が主生成物として得られるが、これは、中間体としてより安定な (エ) カルボカチオンが、(オ) カルボカチオンより優先して生成するからである。(エ) カルボカチオンが (オ) カルボカチオンよりも安定な理由は、(カ) 基であるアルキル基の (イ) 効果による。

化合物 (B) を硝酸－硫酸でニトロ化すると化合物 (G) が得られるが、これは (カ) 性置換基である OCH_3 基が (キ)、(ク) 配向性であり、(ア) 性置換基である CHO 基が (ケ) 配向性であるからである。化合物 (B) から化合物 (G) が得られる事実を最も良く説明する化合物 (B) の極限構造式は、(H) のように描ける。

キラルな化合物 (C) に $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ を付加させると (水で後処理する), ジアステレオマーの関係にある化合物 (I) と (J) が得られる。キラルな化合物 (D) に Pd 触媒存在下水素を付加させると, (コ) な化合物 (K) が得られる。化合物 (E) は NaOH と反応させると, (サ) 反応で化合物 (L) となる。

選択肢：(a) 電子供与：(b) 電子求引：(c) 共鳴：(d) 誘起：(e) Fischer：(f) Octet：(g) Markovnikov：(h) Newman：(i) Grignard：(j) Lewis：(k) 第1級：(l) 第2級：(m) 第3級：(n) パラ：(o) メタ：(p) オルト：(q) エナンチオマー：(r) ジアステレオマー：(s) キラル：(t) アキラル：(u) 付加：(v) 脱離：(w) S_N1 ：(x) S_N2 ：(y) 酸化：(z) 還元



化B

Date

No. 1

H14

1. (a) k_p/r_a 0.22 ~ 0.41 0.414 ~ 0.73 0.73 ~
配位数 4 6 8

Si^{4+} 0.29 \rightarrow 4 Mg^{2+} 0.46 \rightarrow 6
 Ca^{2+} 0.71 \rightarrow 6 Ce^{+} 1.7 \rightarrow 8

(b) 金属 \rightarrow 価電子がバンドに完全に満たされていなく、バンドの端が極めて小さい。
半導体 \rightarrow 温度を上げると有彩色している電子が価電子帯から伝導帯に移動している。バンドの端は導体と絶縁体の中間。

(c) $\ln \frac{[A_0]}{[A]} = kt$ $\frac{[A_0]}{[A]} = e^{kt}$
 $\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-kt}$

$e^{-(2.94 \times 10^{-7} \times 10 \times 60 \times 60)} \times 100 = 98.9\%$ A. 1.1%
 $\ln 2 = kt$ $t = \frac{\ln 2}{2.94 \times 10^{-7}} = 2.36 \times 10^6 \text{ s}$

[2] (a) $K_p = \frac{P(H_2)^3 \cdot P(N_2)}{P(NH_3)^2}$

(b) $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$ $K_p = \frac{(\frac{3}{2}\alpha)^3 (\frac{1}{2}\alpha)}{(1-\alpha)^2}$
前 1 0 0 (mol)
後 $1-\alpha$ $\frac{3}{2}\alpha$ $\frac{1}{2}\alpha$ (mol)
 $= \frac{27\alpha^4}{16(1-\alpha)^2}$

(c) それぞれの分圧がn倍になるとすると

$K_p = \frac{n^3 P(H_2)^3 \cdot P(N_2)}{P(NH_3)^2}$ となり K_p は一定だから $P(NH_3)^2$ が増加
よって左へ移動

(d) 体積一定 $\Delta E + W = \Delta H$ $W = p \Delta V = 0$

$K = A \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$ Tが増加 \rightarrow K増加
よって右へ移動

$= A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$

H14/K2B

2

Date

$$2) \quad \Delta H = -R \ln \frac{6.67 \times 10^4}{1.29 \times 10^3} \quad (\text{J/mol})$$

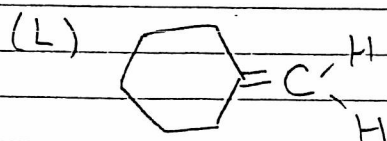
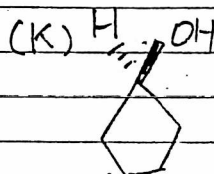
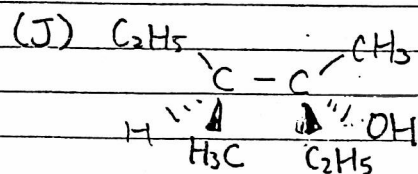
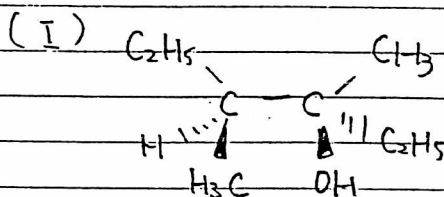
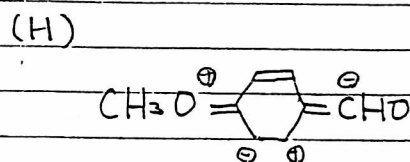
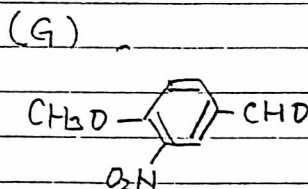
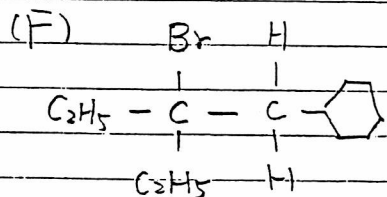
$$\quad \quad \quad \frac{1}{773} - \frac{1}{623}$$

$$\approx 105000 \text{ J/mol} = 1.05 \times 10^5 \text{ kJ/mol}$$

3] (3) e (1) d (5) g (2) m (7) l

(4) a (8) p (6) n (9) o (3) t

(4) v



【1】 次の(a)から(c)について答えなさい。

(a) カチオンの半径(r_c)と酸素イオン O^{2-} の半径(r_o)の比から、酸化物、ケイ酸塩、水酸化物中のカチオンの配位数を推定することができる。次の4つの各カチオンの配位数を推定しなさい。ただし、各イオンのイオン半径は、 $O^{2-}=1.40 \text{ \AA}$, $Si^{4+}=0.41 \text{ \AA}$, $Mg^{2+}=0.65 \text{ \AA}$, $Ca^{2+}=0.99 \text{ \AA}$, $Cs^{+}=1.67 \text{ \AA}$ である。

(X) 金属と半導体の電気伝導度の違いをエネルギーバンドの考え方によって説明しなさい。

(c) 気相解離反応、 $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CS} + \text{S}$ は 1 次反応であり、その速度定数は 1000K において、 $k_1 = 2.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ である。1000K で 10 時間加熱すると、 CS_2 の何%が解離するか。また、この反応の半減期を求めなさい。

【2】可逆的な気体反応 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ に関して答えなさい。

(a) NH_3 , H_2 , N_2 の気体の分圧をそれぞれ $P(\text{NH}_3)$, $P(\text{H}_2)$, $P(\text{N}_2)$ とする。気体の分圧を用いて平衡定数 K_p を表しなさい。

(b) 1 mol の NH_3 気体が入った容器を 350°C に保って平衡状態に到達させた。このときに分解した NH_3 の割合を α として K_p を表しなさい。

(c) 平衡状態において全圧を大きくすると、平衡はどのように移動するか。その理由も述べなさい。

(d) 右方向への反応のエンタルピー変化 ΔH は正の値をとる。平衡状態において温度を上昇させると、平衡はどのように移動するか。その理由も述べなさい。

(e) 温度と平衡定数との間には $d(\ln K_p)/d(1/T) = -\Delta H/R$ という関係が成り立つ。ただし、 R は気体定数 ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) である。350℃における K_p は $1.29 \times 10^3 \text{ atm}^2$ であり、500℃における K_p は $6.67 \times 10^4 \text{ atm}^2$ である。 ΔH を求めなさい。(途中の計算式も示し、 ΔH の単位も明記すること。)

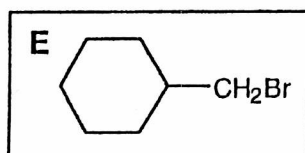
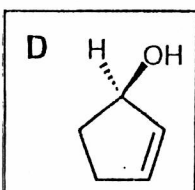
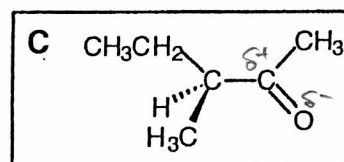
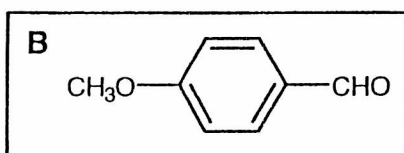
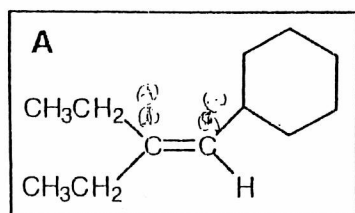
【3】次の文章の(ア)～(サ)に最も適する語句を下の選択肢(a)～(z)の中から選んで記号で答えなさい。さらに、(F)～(L)に相当する有機化合物の構造式を描きなさい。化合物(A)～(E)の構造式は選択肢の下に示した。

トリクロロ酢酸が酢酸よりも強い酸である理由は、(ア) 基であるトリクロロメチル基の (イ) 効果でカルボン酸陰イオンが安定化するためである。化合物 (A) に HBr が付加すると、(ウ) 則に従った化合物 (F) が主生成物として得られるが、これは、中間体としてより安定な (エ) カルボカチオンが、(オ) カルボカチオンより優先して生成するからである。(エ) カルボカチオンが (オ) カルボカチオンよりも安定な理由は、(カ) 基であるアルキル基の (イ) 効果による。

化合物 (B) を硝酸－硫酸でニトロ化すると化合物 (G) が得られるが、これは (カ) 性置換基である OCH_3 基が (キ)、(ク) 配向性であり、(ア) 性置換基である CHO 基が (ケ) 配向性であるからである。化合物 (B) から化合物 (G) が得られる事実を最も良く説明する化合物 (B) の極限構造式は、(H) のように描ける。

キラルな化合物 (C) に $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ を付加させると (水で後処理する), ジアステレオマーの関係にある化合物 (I) と (J) が得られる。キラルな化合物 (D) に Pd 触媒存在下水素を付加させると, (コ) な化合物 (K) が得られる。化合物 (E) は NaOH と反応させると, (サ) 反応で化合物 (L) となる。

選択肢：(a) 電子供与：(b) 電子求引：(c) 共鳴：(d) 誘起：(e) Fischer：(f) Octet：(g) Markovnikov：(h) Newman：(i) Grignard：(j) Lewis：(k) 第1級：(l) 第2級：(m) 第3級：(n) パラ：(o) メタ：(p) オルト：(q) エナンチオマー：(r) ジアステレオマー：(s) キラル：(t) アキラル：(u) 付加：(v) 脱離：(w) S_N1 ：(x) S_N2 ：(y) 酸化：(z) 還元



化B

Date

No. 1

H14

1. (a) k_p/r_a 0.22 ~ 0.41 0.414 ~ 0.73 0.73 ~
配位数 4 6 8

Si^{4+} 0.29 \rightarrow 4 Mg^{2+} 0.46 \rightarrow 6
 Ca^{2+} 0.71 \rightarrow 6 Ce^{+} 1.7 \rightarrow 8

(b) 金属 \rightarrow 価電子がバントに完全に満たされていなく、バントの7が極めて小さい
半導体 \rightarrow 温度を上げると有彩色している電子が価電子帯から伝導体に移っていく。バントの7は導体と絶縁体の中間

(c) $\ln \frac{[A_0]}{[A]} = kt$ $\frac{[A_0]}{[A]} = e^{kt}$
 $\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-kt}$

$e^{-(2.94 \times 10^{-7} \times 10 \times 60 \times 60)} \times 100 = 98.9\%$ A. 1.1%
 $\ln 2 = kt$ $t = \frac{\ln 2}{2.94 \times 10^{-7}} = 2.36 \times 10^6 \text{ s}$

[2] (a) $K_p = \frac{P(H_2)^3 \cdot P(N_2)}{P(NH_3)^2}$

(b) $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$ $K_p = \frac{(\frac{3}{2}\alpha)^3 (\frac{1}{2}\alpha)}{(1-\alpha)^2}$
前 1 0 0 (mol)
後 $1-\alpha$ $\frac{3}{2}\alpha$ $\frac{1}{2}\alpha$ (mol)
 $= \frac{27\alpha^4}{16(1-\alpha)^2}$

(c) それぞれの分圧がn倍になるとすると

$K_p = \frac{n^3 P(H_2)^3 \cdot P(N_2)}{P(NH_3)^2}$ となり K_p は一定だから $P(NH_3)^2$ が増加
よって左へ移動

(d) 体積一定 $\Delta E + W = \Delta H$ $W = p \Delta V = 0$

$K = A \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$ Tが増加 \rightarrow K増加
よって右へ移動

$= A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$

H14/K2B

2

Date

$$2) \quad \Delta H = -R \ln \frac{6.67 \times 10^4}{1.29 \times 10^3} \quad (\text{J/mol})$$

$$\quad \quad \quad \frac{1}{773} - \frac{1}{623}$$

$$\approx 105000 \text{ J/mol} = 1.05 \times 10^5 \text{ kJ/mol}$$

3] (3) e (1) d (5) g (2) m (7) l

(4) a (8) p (6) n (9) o (3) t

(4) v

