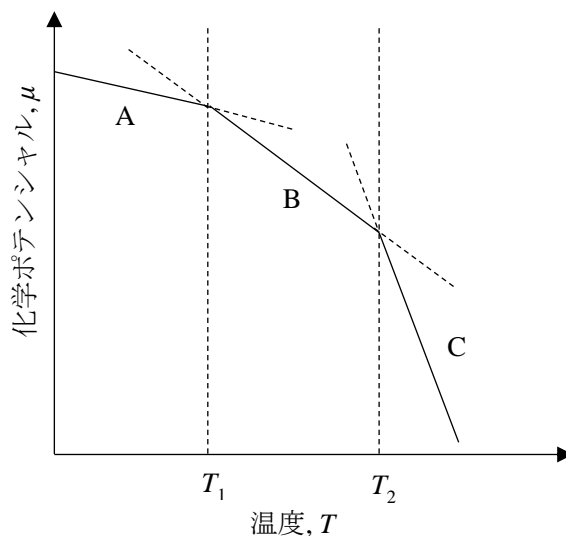


【問 3】化学	第 1 志望 コース		受験 番号	
---------	---------------	--	----------	--

- (1) 下の図は、ある純物質の気相、液相、固相のそれぞれの化学ポテンシャル $\mu$ （物質 1 mol 当たりのギブズの自由エネルギー）の温度変化の模式図を表す。以下の問に答えなさい。



- (a) 仕事が体積変化だけに限定され、しかも全ての変化が可逆である場合、ギブズの自由エネルギー $G$ は、体積 $V$ 、温度 $T$ 、圧力 $p$ 、エントロピー $S$ を用いて式(1)のように表される。

$$dG = Vdp - SdT \quad (1)$$

- (i) エンタルピー $H$ の定義 $H=U+pV$ 、ギブズの自由エネルギーの定義 $G=H-TS$ 、この条件における内部エネルギー $U$ の増加 $dU=TdS-pdV$ を用いて、式(1)を導出しなさい。
- (ii) 圧力 $p$ のみ、および温度 $T$ のみをそれぞれ変化させたときの純物質の化学ポテンシャル $\mu$ の変化について、それぞれ解答欄に示しなさい。このとき、物質 1 mol 当たりの体積とエントロピーをそれぞれ $V_m$ 、 $S_m$ として用いなさい。
- (b) 上の図において、A、B、Cの各直線が、気相、液相、固相のどの相をそれぞれ示すか、答えなさい。また $T_1$ 、 $T_2$ の温度をそれぞれ何と呼ぶか、答えなさい。
- (c) この物質に、Bの相でのみ溶体を形成する不揮発性物質を混合した場合、領域Bにおける化学ポテンシャルのグラフは上下どちらの方向に移動するか、答えなさい。また、この移動によって $T_1$ 、 $T_2$ が変化する現象をそれぞれ何と呼ぶか、答えなさい。
- (d) 平衡状態にある $0^\circ\text{C}$ の氷と水の混合物にかかる圧力を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ から $3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ まで増加させたときの、氷と水のそれぞれの化学ポテンシャルの変化 $\Delta \mu(\text{ice})$ 、 $\Delta \mu(\text{water})$ を $\text{J/mol}$ の単位で計算しなさい。次に、この結果をもとに、圧力の増加によって起こる現象を説明しなさい。ここで、水のモル質量は $18 \text{ g/mol}$ 、 $0^\circ\text{C}$ での氷の密度は $0.92 \text{ g/cm}^3$ 、水の密度は $1.0 \text{ g/cm}^3$ とする。

---

以下に記入すること

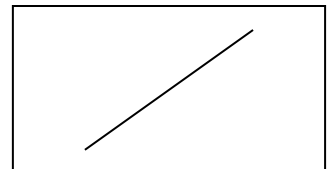
---

(1)

(a)

(i)

【裏面につづく】



以下に記入すること

(ii)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p =$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T =$$

(b)

A	B	C
$T_1$	$T_2$	

(c) グラフが動く方向：

$T_1$ が変化する現象：

$T_2$ が変化する現象：

---

以下に記入すること

---

(d)

【問 3】化学	第 1 志望 コース		受験 番号	
---------	---------------	--	----------	--

(2) 以下の文章に関する問に答えなさい。

図 1 に示すように、1 次元に交互に正負のイオンが間隔  $R$  で配列するイオン結晶があると  
する。イオンの価数はそれぞれ  $+q, -q$  とする。

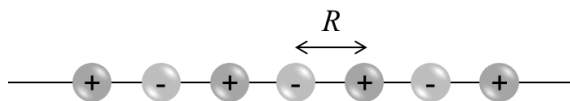


図 1 1次元イオン結晶

このとき、あるイオン  $i$  におけるクーロンポテンシャルの和  $U_Q(R)$  は次式で与えられる。

$$U_Q(R) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(j \neq i)} \left( \frac{\pm}{p_{ij}R} \right) = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$\alpha = \sum_{j(j \neq i)} \left( \frac{\pm}{p_{ij}} \right)$$

ここで  $\alpha$  はマードリング定数、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率であり、 $p_{ij}R$  はイオン  $i$  とイオン  $j$  の距離である。式中の  $\pm$  は、同符号のイオンについては負、異符号のイオンについては正を用いる。このとき、マードリング定数  $\alpha$  は以下のように表される（第 4 近接イオンの項まで表記）。

$$\alpha = \boxed{\text{(ア)}} - \frac{2}{\boxed{\text{(イ)}}} + \frac{\boxed{\text{(ウ)}}}{3} - \frac{2}{\boxed{\text{(エ)}}} + \dots$$

以下の関係式より、1 次元イオン結晶のマードリング定数は  $\alpha = \boxed{\text{(オ)}} \ln \boxed{\text{(カ)}}$  となる。

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

次に 3 次元結晶のマードリング定数を考える。イオン結晶の代表的な構造として、図 2 に示す塩化ナトリウム構造と塩化セシウム構造がある。正負のイオン間の最短距離を  $R$  とする。

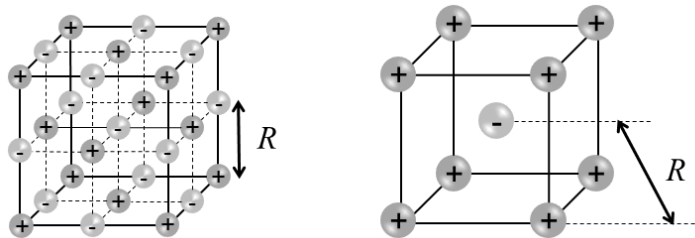


図 2 (左) 塩化ナトリウム構造 (右) 塩化セシウム構造

以下に記入すること

この2つの結晶構造におけるマードリング定数 $\alpha$ は、それぞれ次式で与えられる（第4近接イオンの項まで表記）。

$$\text{塩化ナトリウム構造：} \quad \alpha = \boxed{\text{(キ)}} - \frac{\boxed{\text{(ク)}}}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{\boxed{\text{(ケ)}}}} - \frac{\boxed{\text{(コ)}}}{2} + \dots$$

$$\text{塩化セシウム構造：} \quad \alpha = \boxed{\text{(サ)}} - \frac{6}{(\boxed{\text{(シ)}}/\sqrt{3})} + \frac{\boxed{\text{(ス)}}}{(2\sqrt{2}/3)} - \frac{\boxed{\text{(セ)}}}{(\sqrt{11}/\sqrt{3})} + \dots$$

これらのイオン結晶において、 $N$ 個のイオンがあり、斥力ポテンシャルが定数 $A$ を用いて $NA/R^{12}$ で与えられるとき、全エネルギー $U_{\text{tot}}(R)$ は次式で与えられる。

$$U_{\text{tot}}(R) = \frac{NA}{R^{12}} - \frac{Naq^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

また、(\*) 平衡距離  $R_0$  を用いてこの全エネルギーを表すと次式となる。

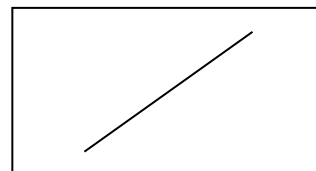
$$U_{\text{tot}}(R_0) = -\frac{Naq^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{1}{\boxed{\text{(ソ)}}} \right)$$

$R_0$ は実験によっても求められる。上式より求められた全エネルギーは、測定値と良く一致することが知られている。

(a) (ア) ～ (ソ) に入る整数を解答欄に記入しなさい。

(b) 文中の下線部(\*)で示したイオン間の平衡距離  $R_0$  を  $A$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\alpha$ 、 $q$  を用いて表しなさい。ただし、導出過程を記述すること。

【裏面につづく】



以下に記入すること

(2)

(a)

ア	イ	ウ
エ	オ	カ
キ	ク	ケ
コ	サ	シ
ス	セ	ソ

---

以下に記入すること

---

(b)



【問 3】化学	第 1 志望 コース		受験 番号	
---------	---------------	--	----------	--

(3) 以下の文章に関する問に答えなさい。

酸と塩基について、アレニウスは以下のように定義している。

酸 : 水に溶けて  を生じる物質

塩基 : 水に溶けて  を生じる物質

酸と塩基との反応は  反応であり、生成物を塩という。複数個の解離しうる  をもつ酸を多塩基酸、同じく複数個の解離しうる  をもつ塩基を多酸塩基という。このような酸・塩基では、完全に  された塩を正塩、 が残っている塩を酸性塩、 が残っている塩を塩基性塩と呼ぶ。

多塩基酸である  $H_2X$  ( $X$ : 仮想の元素) が下記のように段階的に解離される過程を考える。



物質収支を考えると、全濃度  $C$  は以下の関係で表現される。

$$C = [ \text{(エ)} ] + [ \text{(オ)} ] + [ \text{(カ)} ]$$

また電荷均衡を考えると、以下の関係式が成り立つ。

$$[ \text{(キ)} ] = [ \text{(ク)} ] + [ \text{(ケ)} ] + 2[ \text{(コ)} ]$$

第一解離段階の解離定数  $K_1$ 、第二解離段階の解離定数  $K_2$  は、以下の式で表される。

$$K_1 = \boxed{\text{(サ)}}$$

$$K_2 = \boxed{\text{(シ)}}$$

以下に記入すること

(a) 空欄 ( ア ) から ( ウ ) に入る、適切な用語を答えなさい。

(b) 例にならって、酸性塩および塩基性塩が生成する反応式をそれぞれ一つ答えなさい。  
(例では一塩基酸と一酸塩基の反応式を示している。)



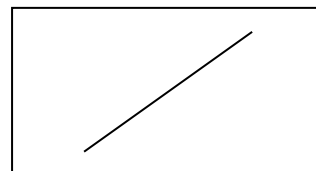
(c) 空欄 (エ) ～ (コ) には、以下のいずれかの化学式が入る。適切な化学式を答えなさい。同じ化学式を複数回使ってもよい。



(d) 空欄 (サ) および (シ) に入る、適切な式を答えなさい。

(e)  $\text{H}_2\text{X}$  水溶液の解離定数が、 $K_1 = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $K_2 = 1 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であった場合について考える。全濃度  $C$  が  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の場合、溶液中の  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HX}^-]$ 、 $[\text{X}^{2-}]$  を求めなさい。計算の過程において適切な近似を用いること。また、水の解離は無視できる程度に少ないと仮定してよいものとする。

【裏面につづく】



以下に記入すること

(3)

(a)

ア	イ	ウ
---	---	---

(b)

酸性塩が生成する反応式	
塩基性塩が生成する反応式	

(c)

エ	オ	カ
キ	ク	ケ
コ		

エオカ：順不同 クケ：順不同

(d)

サ
シ

---

以下に記入すること

(e)