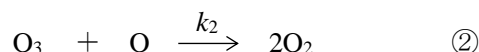
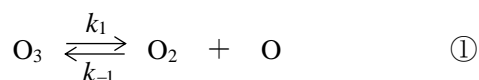


【問 3】 化学	受験 番号	
----------	----------	--

(1) 以下の文章について、問に答えなさい。必要であれば、次の値を用いて計算しなさい。

気体定数 $R = 8.3 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ 、 $\ln 2 = 0.69$ 、 $\ln 4 = 1.4$ 、 $\ln 6 = 1.8$

オゾンの触媒分解は次の化学反応式で表される。ここで k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は、それぞれの矢印の方向の反応における反応速度定数を示す。



上記のオゾンの触媒分解は、複数の化学反応が組み合わさった多段階反応である。多段階反応を組み立てる要素となる反応を〔ア〕反応といい、一連の反応のうち最も反応速度が遅い段階を〔イ〕段階と呼ぶ。多段階反応では、反応物が生成物に変化する過程で〔ウ〕体が生成することが多い。上記の反応においては、〔A〕が〔ウ〕体に該当する。この物質の反応性が高い場合、〔ウ〕体は生成した後に速やかに次の反応に使われて消失する。この場合、〔ウ〕体の濃度が変化しないと仮定することができ、この取り扱いを〔エ〕近似という。また、触媒はこの反応式には書かれていないが、反応に必要な〔オ〕エネルギーを〔カ〕する役割を担っている。上記の多段階反応を1つの化学反応式で表すと〔B〕となる。

(a) 空欄 (ア) ～ (オ) に入る適切な用語を答えなさい。(カ) については、解答欄にある選択肢のうち適切な方に○をつけなさい。また、(A) に入る化学式、(B) に入る化学反応式を答えなさい。

(b) オゾンの触媒分解の反応速度について、以下の問に答えなさい。なお、それぞれの物質の濃度は、 $[\text{O}_3]$ 、 $[\text{O}]$ 、 $[\text{O}_2]$ と表記しなさい。

(i) ①の正反応、①の逆反応、②の反応のそれぞれにおける O_3 についての反応速度式を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 を用いて示しなさい。

(ii) ①②の両方の反応を考慮した上での全体としてのオゾンの減少速度の式を導出しなさい。その際、(エ) 近似を用い、かつ反応速度定数に $k_{-1} \gg k_2$ の関係があることを用いること。なお、答えだけでなく導出過程も示しなさい。

- (c) 上記の反応において、37 °Cにおけるオゾンの減少速度が 17 °Cにおける減少速度の 4 倍になったとき、この反応の（オ）エネルギーを算出なさい。なお、答えだけでなく導出過程も示しなさい。
- (d) オゾン反応性の高い気体であるため、触媒が無くても常温常圧で徐々に分解する。一方、酸素は常温常圧で安定に存在する。このように、酸素に比べてオゾンが分解しやすい理由を述べなさい。必要に応じて構造式やルイス構造などを図示してもよい。

以下に記入すること

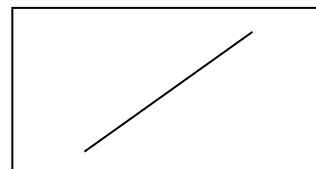
(1)

(a)

ア	イ	ウ
エ	オ	カ 大きく 小さく

A	B
---	---

【裏面につづく】



以下に記入すること

(b)

(i)

①の正反応	
①の逆反応	
②の反応	

(ii)

以下に記入すること

(c)

(d)

【問 3】 化学	受験 番号	
----------	----------	--

(2) 以下の文章について、問に答えなさい。なお、真空の誘電率を ϵ_0 とする。

イオン結晶は陽イオンと陰イオンから構成され、陽イオンと陰イオンが (ア) 力によって結合している。イオン結晶中のイオンの電子構造は、希ガス原子のような (イ) 構造となる。イオン結晶中のそれぞれのイオンは、符号が異なるイオンと接するような配置となる。図 1(i)、(ii)にそれぞれ代表的なイオン結晶である塩化セシウム型と (ウ) 型の結晶構造の模式図を示す。各イオンの配位数は塩化セシウム型構造では (エ)、 (ウ) 型構造では (オ) となる。一方、Si や Ge の単体は (カ) 結合と呼ばれる結合を形成する。ダイヤモンド構造の Si や Ge 結晶中の各原子の最隣接原子数は (キ) であり、最密構造の最隣接原子数 (ク) と比べると小さい値となっている。これは、ダイヤモンド構造の結晶中の Si や Ge の (カ) 結合が方向性を (ケ) ためである。

2つのイオン間に作用する (ア) 力 F は、イオンの電荷を q_1 、 q_2 、イオン中心間の距離を d とすると (コ) で表される。この力は異符号電荷のイオン間では引力、同符号電荷のイオン間では斥力となる。次に、図 1(ii)型構造のイオン結晶を考える。イオンの電荷の絶対値を q 、イオンの数を $2N$ 個（陽イオンが N 個、陰イオンが N 個）とする。最隣接イオン中心間距離を D とすると、イオン結晶の (ア) ポテンシャルはマーデルング定数 α を用いて (サ) と表すことができる。近距離でイオン中心間に働く斥力としては、最隣接イオン間相互作用のみを考え、そのポテンシャルは $\lambda e^{-D/\rho}$ で表されたとする。ここで λ と ρ は経験的なパラメータである。これらのポテンシャルの和は全格子エネルギー U_{tot} と呼ばれる。最隣接イオンの数を z とすると、 U_{tot} は (シ) と表される。

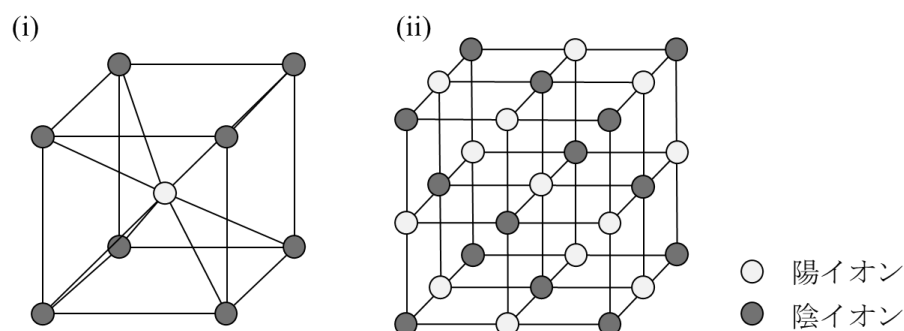


図 1 代表的なイオン結晶の結晶構造の模式図。(i)塩化セシウム型、(ii) (ウ) 型。

- (a) 空欄（ア）～（シ）に入る適切な用語、数字、および数式を答えなさい。また、解答欄に選択肢がある場合には、適切なものに○をつけなさい。解答欄にそれぞれ（用語）、（数字）、（数式）、（選択）と記載してあるので、その指示に従うこと。
- (b) イオン結晶中では同符号の電荷のイオン同士は斥力が働くため、同符号の電荷のイオン同士が接触する状態は不安定である。陰イオンの半径を R 、陽イオンの半径を r とし、イオンは剛体球とする。 r/R が小さくなると、ある値において陽イオンと陰イオンだけでなく陰イオン同士も接触するようになる。このときの塩化セシウム型構造における r/R の値を求めなさい。なお、答えだけでなく導出過程も示しなさい。
- (c) $2N$ 個（陽イオンが N 個、陰イオンが N 個）のイオンからなる図 1(ii)型構造を有するイオン結晶を考える。各イオンが平衡位置にあるとき、 $dU_{tot}/dD = 0$ が成り立つ。このときの最隣接イオン中心間距離を D_0 とする。各イオンが平衡位置にあるときの全格子エネルギー U_{tot} を z を用いずに表しなさい。なお、答えだけでなく導出過程も示しなさい。

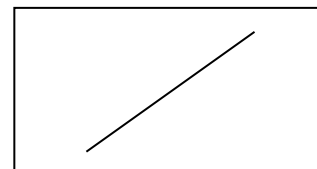
以下に記入すること

(2)

(a)

ア（用語）	イ（用語）	ウ（用語）
エ（数字）	オ（数字）	カ（用語）
キ（数字）	ク（数字）	ケ（選択） 持つ ・ 持たない
コ（数式）	サ（数式）	シ（数式）

【裏面につづく】



以下に記入すること

(b)

以下に記入すること

(c)

【問 3】化学	受験 番号	
---------	----------	--

(3) 以下の問に答えなさい。計算には表 1 の値を適宜用い、計算過程も示しなさい。なお表 1 中の(g)は気体、(l)は液体をそれぞれ示している。

化学反応において、結合が切れたり新しい結合ができたりすると、熱が外界から吸収されたり外界へ放出されたりする。外界に熱を放出する反応を(ア)反応といい、外界から熱を吸収する反応を(イ)反応という。物質は、熱含量とも呼ばれる(ウ)をそれぞれ有している。(ウ)を直接測定することはできないが、反応の過程で放出・吸収される熱量を測ることができる。反応熱は、(エ)の総(ウ)から(オ)の総(ウ)を引いたものと定義される。(ア)反応においてはこの差は(カ)の値となり、(イ)反応においては(キ)の値となる。成分元素から化合物が生成するときの反応熱を、その化合物の生成熱という。いくつかの物質の 25 °C、1 atm における生成熱を以下の表 1 に示す。これらの数値をもとにすれば、化学反応により得られるエネルギーを計算により求めることもできる。

表 1 1 mol あたりの生成熱 (25 °C、1 atm)

物質名	化学式	生成熱 (kJ/mol)
メタン	(ク) (g)	- 74.9
エチレン	(ケ) (g)	52.3
エタン	(コ) (g)	- 84.7
メタノール	(サ) (l)	- 238
オクタン	(シ) (l)	- 250
一酸化炭素	CO (g)	- 111
二酸化炭素	CO ₂ (g)	- 394
水	H ₂ O (g)	- 242
水	H ₂ O (l)	- 286

- (a) 空欄 (ア) ~ (ウ) に入る適切な用語を答えなさい。空欄 (エ) ~ (キ) については、解答欄中の適切な用語に○をつけなさい。また、(ク) ~ (シ) に入る適切な化学式を答えなさい。
- (b) 1 mol の気体状態のエチレンと、液体状態の水との反応により、液体状態のメタノールを得る反応について考える。この反応の 25 °C、1 atm における反応熱を求めなさい。
- (c) 気体状態のメタンと液体状態のオクタンを完全燃焼させた場合に得られる熱量を考える。それぞれ 1 g を燃焼させた場合に得られる熱量を計算し、どちらが大きい比較しなさい。
- (d) 家庭用燃料電池では、都市ガス中のメタンと水蒸気を反応させることで生成する水素を利用しており、その際、副生成物として一酸化炭素が生成する。その一酸化炭素を水蒸気と反応させることで、さらに水素を得ることができる。それぞれの反応の 25 °C、1 atm における反応熱を求めなさい。

- (e) 燃料電池では、水素を燃料に電気としてエネルギーを得ている。一方、水素を単純に燃焼させて熱としてエネルギーを得ることもできる。両者を比較した場合、標準状態の水素 1 mol あたりに得られるエネルギーの最大値はどちらが高いかを示しなさい。なお、答えだけでなく理由も示しなさい。

以下に記入すること

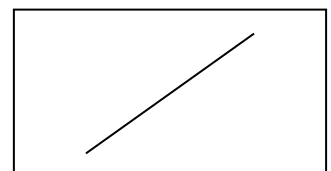
(3)

(a)

ア	イ	ウ
エ 反応物 ・ 生成物	オ 反応物 ・ 生成物	カ 正 ・ 負
キ 正 ・ 負	ク	ケ
コ	サ	シ

(b)

【裏面につづく】



以下に記入すること

(c)

(d)

【メタンと水蒸気の反応】

【一酸化炭素と水蒸気の反応】

以下に記入すること

(e)