

令和 7 年度入学試験問題

理 科

(理 学 部)

(注 意 事 項)

1. 問題冊子は指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は 11 ページ，解答紙は 8 枚である。「始め」の合図があったらそれぞれを確認すること。
3. 各解答紙の 2 箇所を受験番号を記入すること。
4. 受験番号は，裏面の記入例にならって，マス目の中に丁寧に記入すること。
5. 解答はすべて解答紙の所定の欄に記入すること。
6. 計算その他を試みる場合は，問題冊子の余白を利用すること。

受験番号の記入例

A	B	D	E	G	H	I	K	L	M	P	S	T	W	Z

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

化 学 基 礎 · 化 学

〔1〕 次の文章を読み、問1～問8に答えなさい。(200点)

世界的な異常気象に係る地球温暖化の対策として、世界各国でカーボンニュートラルへの取り組みが進められている。近年、カーボンニュートラルへの重要なエネルギー源として、水素とともにアンモニアが注目されている。日本では政府のエネルギー基本計画にもアンモニアが組み込まれ、2050年カーボンニュートラルの実現を目指して、様々な施策が検討されている。しかし、実際にアンモニアを水素の代替エネルギー源として使用することには、メリットとともにデメリットもある。このデメリットをいかに低減して、アンモニアを効率的なエネルギー源として運用できるようにするかが、カーボンニュートラルに向けての今後の課題の1つである。

問 1. 下線部①のカーボンニュートラルとは何か、50 文字以内で答えなさい。

問 2. アンモニアとアンモニウムイオンの構造は、それぞれ三角錐型と正四面体型である。アンモニアの構造が平面三角形ではなく、三角錐型となる理由を60 文字以内で答えなさい。

問 3. アンモニアとアンモニウムイオンの N-H の平均結合距離を比較すると、アンモニウムイオンの方が長い。この理由を 130 文字以内で答えなさい。

問 4. 下表に各結合エンタルピーを与える。気体分子 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ と $\text{NO}(\text{g})$ の生成エンタルピーをそれぞれ -242 kJ/mol と 90 kJ/mol とするとき、気体のアンモニアの生成エンタルピー (kJ/mol) を求めなさい。計算過程も示すこと。なお、 $\text{NO}(\text{g})$ の結合エンタルピーは、 632 kJ/mol とする。

結合	N-H	C-H	C-O	C=O	O-H	O-O	O=O
結合エンタルピー (kJ/mol)	388	415	350	742	459	146	496

問 5. アンモニアの代表的な合成法として、ハーバー・ボッシュ法がある。この合成法において $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ のモル比で反応させるとき、アンモニアの生成率を高くするための2つの条件を、理由とともに100文字以内で答えなさい。

問 6. 水素を発生させる工業的な方法の1つに、化石燃料の水蒸気改質がある。水蒸気改質では、触媒を使用して化石燃料(炭化水素)を高温で水蒸気と反応させることで、水素を発生させる。ハーバー・ボッシュ法において使用する水素も、主にこの手法で製造される。このとき、炭化水素(C_mH_n)と水蒸気の反応は二段階で進行して、一段階目の反応では水素と二原子分子が発生する。さらに二段階目の反応は、一段階目で発生した二原子分子が水蒸気と反応し、水素と三原子分子が発生して完結する。この2つの反応をまとめた化学反応式を答えなさい。

問 7. 下線部②において、アンモニアを水素の代替エネルギー源として使用するメリットを、50文字以内で答えなさい。

問 8. 問5と問6に挙げた方法を用いて、アンモニアと水素を製造するサイクルを仮定する。問4～問6の結果を踏まえて、このサイクルにおいてアンモニアを水素の代替エネルギー源として使用するデメリットを100文字以内で2つ挙げなさい。

〔2〕 次の文章(A)～(C)を読み、問1～問6に答えなさい。(200点)

(A) 固体表面が気体に接しているとき、気体分子が表面に衝突し、表面の原子との引力的相互作用によって固体表面上に捕獲される。この過程を吸着という。また、吸着している分子が表面を離れる過程を脱着という。ある温度 T で分子が「自然(自発的)に」表面に吸着するならば、吸着によるギブズエネルギーの変化 ΔG_{ads} (下付きの文字 ads は吸着を表す) は〔ア〕になるはずである。ここで ΔG_{ads} は、吸着にともなうエンタルピー変化およびエントロピー変化をそれぞれ ΔH_{ads} 、 ΔS_{ads} とすると

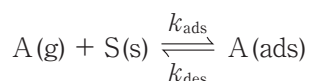
$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}$$

で表される。吸着では気体分子が表面に束縛されるので ΔS_{ads} は〔イ〕である。それでも ΔG_{ads} が〔ア〕になるためには、 ΔH_{ads} がエントロピーの効果打ち消す程度に〔ウ〕の値をもつ必要がある。すなわち、吸着は一般的に〔エ〕現象である。したがって、吸着量は温度が上がると〔オ〕する。

問 1. 文中の〔ア〕から〔オ〕に入る適切な語句を下記(a)～(h)の中から選んで記号で答えなさい。

- (a) 正 (b) 負 (c) ゼロ (d) 吸熱的な (e) 発熱的な
(f) 発熱も吸熱もともなわない (g) 増加 (h) 減少

(B) 次に、固体表面が気体に接している系で、気相分子が表面に吸着するときの吸着量を速度論的に考える。図 1 に気体分子の固体表面への吸着と脱着を模式的に表す。ここで、気相中の気体分子を $A(g)$ 、固体表面の吸着サイトを $S(s)$ 、吸着サイトに吸着した分子 A を $A(ads)$ とする。このとき、気体分子 $A(g)$ の固体表面の吸着サイト $S(s)$ への吸脱着過程は、以下に示す可逆な過程



である。ここで、 k_{ads} 、 k_{des} はそれぞれ吸着と脱着の速度定数を表している。吸着は表面の吸着サイト数によって制限される。そこで、吸着サイトが吸着分子によって占有されている割合を被覆率 θ とよび、以下の式で定義する。

$$\theta = \frac{\text{吸着分子で占有された吸着サイト数}}{\text{表面の吸着サイト数}}$$

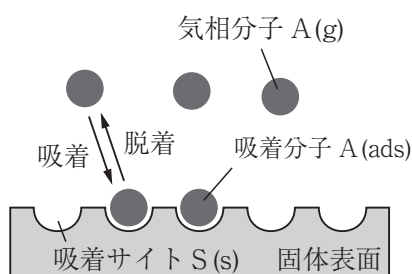


図 1 気相中の気体分子 $A(g)$ の固体表面への吸着と脱着

1918 年にラングミュアは

- ・吸着する気体は気相で理想気体として振る舞う
- ・固体表面の 1 つの吸着サイトには 1 つの分子 (原子) のみが吸着する
- ・表面は均一で、各吸着サイトの分子 (原子) に対する親和力は同じである
- ・吸着した分子 (原子) 同士は相互作用しない

ことを前提として、一定温度で気体の表面への吸着量と気体圧力との関係を示す式

$$\theta = \frac{K_{ads} p_A}{1 + K_{ads} p_A}$$

を導いた。この式をラングミュアの吸着等温式という。ここで、 p_A は A(g) の圧力、 K_{ads} は吸着の平衡定数で、 $K_{\text{ads}} = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ である。

固体表面への気体分子の吸着と脱着の速度は、一般の化学反応と同様に「反応に関わる化学種の濃度」と「反応速度定数」によって表される。温度が一定であれば気体の濃度はその圧力に比例するので、A(g) の濃度は A(g) の圧力 p_A で置き換えることができる。また、固体表面の吸着サイト S(s) の濃度は、固体表面上の単位面積当たりの吸着サイト数 σ_0 で表す。このとき、吸着分子に占有されている吸着サイトの濃度は、被覆率が θ である場合は〔カ〕、占有されていない空席の吸着サイトの濃度は〔キ〕である。したがって、気体分子の吸着は、気体分子が一層で表面を覆う単分子層が形成されるまでとすれば、吸着速度 v_{ads} は吸着の速度定数 k_{ads} を用いて

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \times \text{〔ク〕}$$

となる。一方、脱着速度 v_{des} は固体表面の吸着分子濃度に比例すると考えられるので、脱着の速度定数 k_{des} を用いて

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \times \text{〔ケ〕}$$

で与えられる。平衡状態では、吸着と脱着の速度は等しくなるので、ラングミュアの吸着等温式を導出することができる。

問 2. 文中の〔カ〕から〔ケ〕に入る適切な式を答えなさい。

問 3. 以下の文章を読んで、問(i)～(iii)に答えなさい。

表面に吸着した分子の量は、標準状態、すなわち 273 K、 1.013×10^5 Pa における気体の体積に換算して示すことが多い。表 1 は、273 K において 1.0 g の無定形炭素の表面に吸着する一酸化炭素 (CO) の吸着量をさまざまな CO の圧力 (p_{CO}) の下で測定し、273 K、 1.013×10^5 Pa における体積 V に換算したものである。また、図 2 は表 1 のデータを用いて V^{-1} を p_{CO}^{-1} に対してプロットしたグラフである。ここで、CO の吸着は単分子層が形成さ

れるまでとし、CO は化学反応を一切起こさず、理想気体として振る舞うものとする。計算結果はすべて有効数字2桁で答えなさい。計算過程も示すこと。また、単位がある量には単位も記すこと。

表1 無定形炭素 1.0 g の表面に吸着した一酸化炭素 (CO) の標準状態における体積

p_{CO} (Pa)	1.33×10^3	2.66×10^3	3.99×10^3	6.65×10^3	1.33×10^4
V (m ³)	4.50×10^{-5}	5.59×10^{-5}	6.05×10^{-5}	6.47×10^{-5}	6.84×10^{-5}

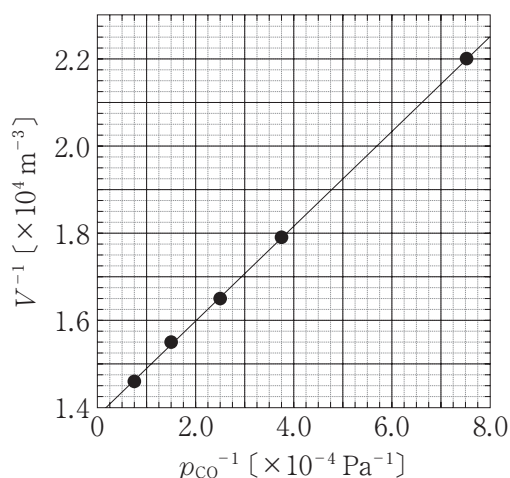


図2 無定形炭素の表面へのCO吸着データの p_{CO}^{-1} に対する V^{-1} の変化

- (i) 無定形炭素表面のすべての吸着サイトがCOの単分子層で占められているとき、吸着したCOの273 K, 1.013×10^5 Paにおける体積を V_{∞} とする。被覆率 θ を V_{∞} と V を用いて表せ。
- (ii) 表1と図2に示すデータから V_{∞} を求めよ。
- (iii) 問(ii)の結果を用いて、1.0 gの無定形炭素表面の全吸着サイト数を計算せよ。ただし、標準状態における1 molの気体の体積は $2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ である。また、アボガドロ定数として $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

(C) 石油資源に依存しないエネルギー源として水素が期待されている。ここでは、金属への水素貯蔵過程について考える。図3に示すように金属(M)に飛来した水素分子(H_2)は、まず金属表面で解離して水素原子(H)として吸着する。このような吸着を「解離吸着」という。解離吸着した水素原子は、再結合して水素分子として気相へ脱離(脱着)するか、あるいは金属内部に吸収される。気相中の水素分子を $H_2(g)$ 、吸着サイト S(s) に解離吸着した水素原子を $H(ads)$ 、金属中に吸収された水素原子を $H(abs)$ で表すと、解離吸着・脱着および吸収過程は



となる。ここで、 k_1 、 k_2 および k_3 はそれぞれ解離吸着、脱着、吸収の速度定数である。また、気相の水素の圧力を p_{H_2} 、金属表面の吸着サイトの単位面積当たりの数を σ_0 、水素原子により占有されている吸着サイトの割合、すなわち被覆率を θ とする。

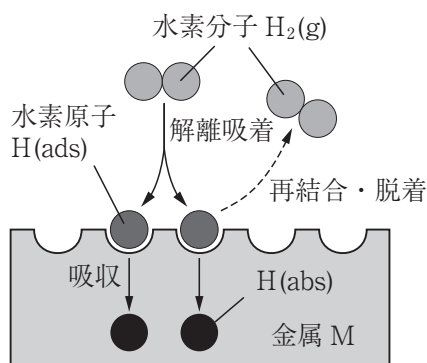


図3 気相中の水素分子(H_2)の金属(M)への解離吸着と吸収

問 4. 解離吸着と脱着の速度をそれぞれ v_1 と v_2 で表す。 $\text{H}_2(\text{g})$ の解離吸着では、その吸着速度 v_1 は $\text{H}_2(\text{g})$ の圧力と、解離して生成した 2 つの H が金属表面上に吸着サイトを見出す確率に比例する。一方、 $\text{H}_2(\text{g})$ の解離吸着で生成した H が再び H_2 を形成して金属表面から脱着する速度 v_2 は、2 つの $\text{H}(\text{ads})$ が金属表面で出会う確率に比例する。このとき、解離吸着で単層吸着する場合の被覆率 θ は、 $\text{H}_2(\text{g})$ の圧力 p_{H_2} と吸着の平衡定数 $K'_{\text{ads}} (= k_1/k_2)$ を用いて以下の式で表わされることを示せ。

$$\theta = \frac{\sqrt{K'_{\text{ads}} p_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{K'_{\text{ads}} p_{\text{H}_2}}}$$

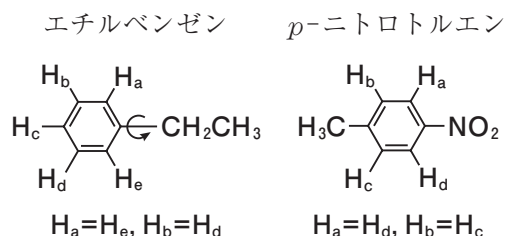
問 5. 金属中への H の吸収速度を v_3 で表わす。解離吸着と脱着は吸収に比べて十分に速く ($v_1, v_2 \gg v_3$)、被覆率 θ は一定を保つとする。このとき、吸収の速度 v_3 を表す式を k_1, k_2, k_3 および p_{H_2} を用いて表しなさい。ただし、金属表面に吸着した水素原子の吸収速度は、金属表面に吸着した水素原子濃度に比例すると仮定する。計算過程も示すこと。

問 6. 容積が $V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ である容器に表面積が $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ である金属を入れ、圧力 $p_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ の水素分子を封入した。金属表面上の水素原子の吸着サイト数は単位面積あたり $\sigma_0 = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ であり、表面温度は $T = 400 \text{ K}$ である。このとき、過程(1)および(2)が進行し、 p_{H_2} は $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で減少した。水素は理想気体とみなし、金属の体積は無視できるとして、単位時間あたり金属表面の単位面積から吸収される水素原子の物質量 $n_{\text{H}_2} (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ を有効数字 2 桁で計算しなさい。計算過程も示すこと。

〔3〕 次の文章を読み、問1～問4に答えなさい。(200点)

磁場中の試料に電磁波を照射すると、分子内の原子核の環境に応じて異なるエネルギーの電磁波が吸収される。このことを核磁気共鳴(NMR)といい、この現象を利用した核磁気共鳴分光法は、現代の有機化合物の分析において必須の手法となっている。分子中の水素(^1H)を観測するNMR(^1H NMR)では、水素原子の電子的・立体的な変化がスペクトルの変化として観測できるため、分子上の水素の種類や存在比に関する情報が得られる。例えば、下図のエチルベンゼンでは

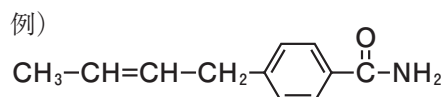
ベンゼン環上に5つのC-H結合があるが、これら5つの水素をそれぞれ H_a , H_b , H_c , H_d , H_e としたとき、C-C単結合の自由回転や分子の対称性により、 H_a は H_e と、 H_b は H_d と同じ環境にある。そのため、 ^1H NMRで分析すると、3種類の芳香族C-H結合が存在するという情報が得ら



れる。また、右図の*p*-ニトロトルエンでは、ベンゼン環上に4つC-H結合があるが、エチルベンゼンと同様に、2つの異なる芳香族C-H結合が存在するという情報が得られる。このことを踏まえて以下の文章を読んで各設問に答えよ。

化合物**A**は、3つの独立したベンゼン環をもつ化学式 $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ の有機化合物であり、 ^1H NMR測定によって6種類の芳香族C-H結合をもつ分子であることがわかっている。この化合物に臭素を付加させると不斉炭素原子を1つもつ化合物**B**が得られた。また、化合物**A**をニッケル触媒の存在下、水素を付加すると不斉炭素原子を1つもつ化合物**C**が得られた。また、この反応では、化合物中に含まれるベンゼン環は還元されなかった。さらに、この化合物**C**を加水分解すると、ベンゼン環をもつ2つの化合物**D**, **E**が生成した。なお、ここで得られた2つの化合物は、不斉炭素原子を持たない。また、これらの化合物それぞれに炭酸水素ナトリウムを作用させると、化合物**E**の場合のみ気体が発生した。ここで得られた化合物**E**は、過マンガン酸カリウムを用いて酸化することで、1種類の芳香族C-H結合と3つのカルボキシ基をもつ化学式 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ の化合物**F**へと変換することが可能である。

注) 構造式を解答する際は、下図の例に従って示しなさい。



問 1. (1)*o*-キシレン, (2)*m*-キシレン, (3)*p*-キシレンを $^1\text{H NMR}$ で分析したとき, 観測されるベンゼン環上の C-H 結合の種類の数答えなさい。

問 2. 下線部①で発生した気体をフェノールのナトリウム塩と高温高压で反応させることで得られる化合物の構造式を示しなさい。

問 3. 化合物 A, B, C, D, E, F の構造式を示しなさい。

問 4. ポリビニルアルコールは, 酢酸ビニルの〔ア〕で得られたポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウムでけん化することによって得られる。このポリビニルアルコールをホルムアルデヒドでアセタール化すると, 〔イ〕とよばれる合成繊維が得られる。以下の問(i)~(iii)に答えなさい。

(i) 文中の〔ア〕と〔イ〕に入る適切な語句を答えなさい。

(ii) 平均分子量 4.3×10^4 のポリ酢酸ビニル 43.0 g を加水分解すると, 24.0 g のポリビニルアルコールが得られた。このとき, 加水分解されたエステル基はポリ酢酸ビニルのエステル基全体の何 % か。有効数字 3 桁で答えなさい。計算過程も示すこと。

(iii) また, ここで得られたポリビニルアルコールのヒドロキシ基の 30 % をホルムアルデヒドとアセタール化する。このとき得られる合成繊維の平均分子量を有効数字 2 桁で答えなさい。計算過程も示すこと。

