

令和7年度一般選抜（後期日程） 化学基礎・化学 標準解答例

〔1〕

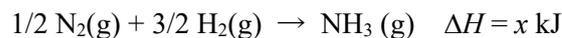
問1. 二酸化炭素等の温室効果ガスの排出量と森林等による吸収量と均衡させて、実質的な排出量をゼロにすること。(50文字)

問2. アンモニアの窒素の非共有電子対とN-H結合の共有電子対が互いに反発するため、非共有電子対を頂点とする三角錐形構造となる。(60文字)

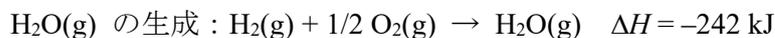
問3. アンモニアの3つのN-H結合は全て共有結合である。一方、アンモニウムイオンの4つのN-H結合のうちの1つは窒素が水素イオンに非共有電子対を提供する配位結合であるため、アンモニウムイオンのN-Hの平均結合距離はアンモニアよりも長い。(115文字)

問4.

$\text{NH}_3(\text{g})$ の生成は、次のエンタルピー変化 ΔH を付した式で表される。



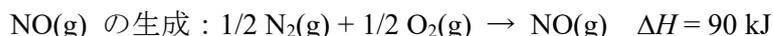
ΔH を求めるために、表に与えられていない結合エンタルピー $H_{(\text{H-H})}$ と $H_{(\text{N=N})}$ を、以下のエンタルピー変化 ΔH を付した式より求める。



$$H_{(\text{H-H})} + 1/2 H_{(\text{O=O})} - 2 H_{(\text{O-H})} = -242$$

(表より、 $H_{(\text{O=O})} = 496 \text{ kJ/mol}$, $H_{(\text{O-H})} = 459 \text{ kJ/mol}$)

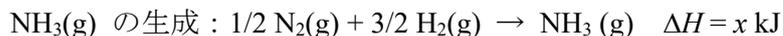
H-H の結合エンタルピー $H_{(\text{H-H})}$ は 428 kJ/mol



$$1/2 H_{(\text{N=N})} + 1/2 H_{(\text{O=O})} - H_{(\text{N=O})} = 90$$

(表より、 $H_{(\text{O=O})} = 496 \text{ kJ/mol}$, 問題文より $H_{(\text{NO})} = 632 \text{ kJ/mol}$)

$\text{N}\equiv\text{N}$ の結合エンタルピー $H_{(\text{N=N})}$ は 948 kJ/mol



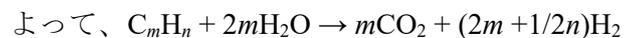
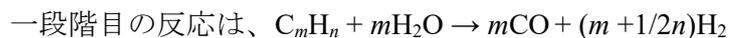
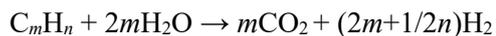
$$x = 1/2 H_{(\text{N=N})} + 3/2 H_{(\text{H-H})} - 3 H_{(\text{N-H})}$$

表より $H_{(\text{N-H})} = 388 \text{ kJ/mol}$ 、さらに求めた $H_{(\text{H-H})}$ と $H_{(\text{N=N})}$ の値を用いる。

したがって、 $\text{NH}_3(\text{g})$ の生成エンタルピーは -48 kJ/mol

問5. アンモニアの生成反応は分子の総数が減少し、かつ発熱する反応である。したがって、ル・シャトリエの原理に基づき高圧および低温で反応させると、平衡がアンモニア生成に傾いて生成率が高くなる。(91文字) (高温とする等の他の条件の場合も、適切な理由とともに記述する。)

問6.



問7. アンモニアの方が水素よりも液化温度が高く発火点が低いため、液体として安全に輸送や貯蔵ができる。(47 文字) (水素よりも高い温度で液体を貯蔵できるので、安価に輸送や貯蔵ができる。)(他のメリットの場合も、適切な理由とともに記述する。)

問8. アンモニアの生成に水素を必要とし、水素をエネルギー源に用いる際にはアンモニアを分解するため、エネルギー効率が悪い。また、炭化水素の水蒸気改質により水素を発生する際に、二酸化炭素が発生する。(94 文字) (他のデメリットの場合も、適切な理由とともに記述する。)

[2]

問題文(A)

問 1

ア : (b) 負 イ : (b) 負 ウ : (b) 負
エ : (e) 発熱的な オ : (h) 減少する

問題文(B)

問 2

カ : $\sigma_0\theta$ キ : $\sigma_0(1 - \theta)$ ク : $\sigma_0(1 - \theta) p_A$
ケ : $\sigma_0\theta$

問 3

(i) 被覆率 $\theta = V/V_\infty$

(ii) 問(i)の結果を Langmuir の吸着等温式に代入して変形すると

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_\infty} + \frac{1}{K_{\text{ads}}V_\infty} \cdot \frac{1}{p_{\text{CO}}}$$

となる。図 2 の直線の y 切片が $1/V_\infty$ であり、傾きが $1/(K_{\text{ads}}V_\infty)$ となる。したがって、

$$V_\infty = 7.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

を得る。

読み取り誤差を考慮し、読み取り値を計算過程が整合していれば、 $7.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ および $7.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ も正解。

(iii) 問(ii)の結果から、固体表面上に $\theta = 1$ で単層吸着した CO の 273 K における体積であるから、CO の分子数は

$$\frac{7.27 \times 10^{-5}}{2.24 \times 10^{-2}} \times 6.02 \times 10^{23} = 1.95 \times 10^{21} \text{ 個}$$

となる。したがって、全吸着サイト数は 2.0×10^{21} 個である。

読み取り誤差を考慮し、問(ii) の答えに応じて 1.9×10^{21} 個も正解。

問題文(C)

問 4

分子 H_2 が解離吸着するためには、表面上の隣接した吸着サイトが占有されていない必要がある。固体表面上の単位面積当たりの吸着サイト数を σ_0 とすると、被覆率が θ の場合、隣接した吸着サイトが占有されていない空席のサイト濃度は $\sigma_0^2(1 - \theta)^2$ である。したがって、分子 H_2 の解離吸着の反応速度は、 $\text{H}_2(\text{g})$ の圧力 p_{H_2} を用いて

$$v_1 = k_1 \sigma_0^2 (1 - \theta)^2 p_{\text{H}_2}$$

となる。一方、 H_2 の解離吸着により生成した H が再び H_2 を形成して表面から脱着するためには 2 つの H が隣接する必要がある。したがって、脱着の反応速度は、 H に占有されているサイト濃度について 2 次となる。被覆率が θ の場合、 H に占有されているサイト濃度は $\sigma_0 \theta$ であるから、脱着の反応速度は、

$$v_2 = k_2 \sigma_0^2 \theta^2$$

となる。吸着平衡では $v'_{\text{ads}} = v'_{\text{des}}$ であるから

$$k_1 \sigma_0^2 (1 - \theta)^2 p_{\text{H}_2} = k_2 \sigma_0^2 \theta^2$$

この式を整理すると θ に関する 2 次方程式

$$(k_1 p_{\text{H}_2} - k_2) \theta^2 - 2k_1 p_{\text{H}_2} \theta + k_1 p_{\text{H}_2} = 0$$

を得る。 $K'_{\text{ads}} = k'_{\text{ads}}/k'_{\text{des}}$ であるから、この方程式の両辺を k'_{des} で割ると

$$(K'_{\text{ads}} p_{\text{H}_2} - 1) \theta^2 - 2K'_{\text{ads}} p_{\text{H}_2} \theta + K'_{\text{ads}} p_{\text{H}_2} = 0$$

となる。これを解いて

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

となる。ここで、単層吸着する場合、被覆率 θ は $0 \leq \theta \leq 1$ であるから、分子の \pm は負号を選択しなければならない。したがって

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

となる。

問5

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 は一定を保つ場合, 平衡状態にあると考えられるので, 吸着解離と脱着の速度が等しいと見なすことができる。したがって, 被覆率 θ は問4の結果を用いて

$$k_1 \sigma_0^2 (1 - \theta)^2 p_{\text{H}_2} = k_2 \sigma_0^2 \theta^2 \quad \therefore \theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{p_{\text{H}_2} \cdot k_1}}}$$

したがって吸収速度 v_3 は, $v_3 = k_3 \sigma_0 \theta$ であるから

$$v_3 = k_3 \sigma_0 \theta = \frac{k_3 \sigma_0}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{p_{\text{H}_2} \cdot k_1}}}$$

問4の解答例の形式をそのまま用いてもよい。

$$v_3 = k_3 \sigma_0 \theta = \frac{k_3 \sigma_0 \sqrt{(k_1/k_2) p_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{(k_1/k_2) p_{\text{H}_2}}}$$

問6

圧力変化は気相の水素分子の金属表面への解離吸着により、気相の水素分子が減少することで起こる。また解離吸着した水素原子がそのまま金属に吸収されると考えると、気相の水素原子の単位時間当たりの物質変化は $n_{\text{H}_2} \times S$ となる。単位時間あたりの水素分子の圧力低下は $\Delta p_{\text{H}_2} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ であるから、水素分子 1 mol は水素原子 2 mol に対応することに注意すると、以下の式が成り立つ。ここで、気体定数 R を $R = 8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ と定義する。

$$n_{\text{H}_2} \times S = 2 \times \frac{\Delta p_{\text{H}_2} V}{RT} = 2 \times \frac{4.0 \times 10^{-4} \times 1.0 \times 10^{-3}}{8.31 \times 400} = 2.41 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

したがって、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は

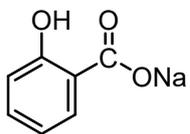
$$n_{\text{H}_2} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

となる。

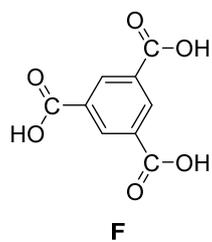
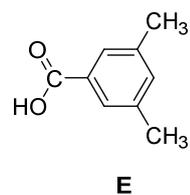
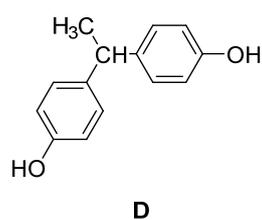
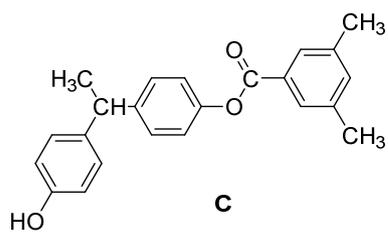
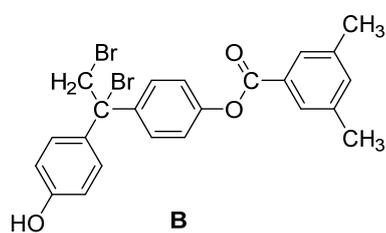
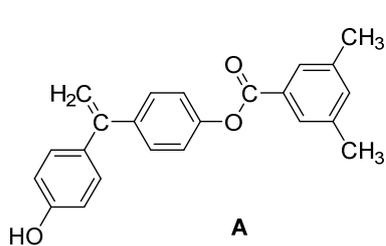
[3]

問 1 : *o*-キシレン: 2 種類, *m*-キシレン: 3 種類, *p*-キシレン: 1 種類

問 2 :



問 3 :



問4:

(i) ①: 付加重合 ②: ビニロン

(ii) 答え: 90.5%

水素、炭素、酸素の原子量をそれぞれ、 $H = 1.008$ 、 $C = 12.01$ 、 $O = 16.00$ とする。また、与えられたポリ酢酸ビニルの重合度を n 、加水分解されたエステル基の割合を x とする。

ポリ酢酸ビニルの分子量は $(48.04+6.048+32.00)n = 86.088n$ ($\approx 86.09n$) と表される。

加水分解によって得られたポリビニルアルコールの分子量は、 $86.09n(1-x)+44.05nx$ と表される。

高分子の物質量は加水分解の前後で同じなので、以下の式が成り立つ。

$$43.0/86.09n = 24.0/\{86.09n(1-x)+44.05nx\}$$

この式を解くと $x = 0.9048$ 。したがって、90.5%となる。

(原子量を $H = 1.000$ 、 $C = 12.00$ 、 $O = 16.00$ とすると、 $x = 0.9047$ 、90.5%)

(iii) 答え: 2.5×10^4

(ii)の答えからポリマー上の酢酸エステルは 90.5%が加水分解されており、ここで生じたヒドロキシ基の 30%をホルムアルデヒドでアセタール化する。従って、アセタール化されるヒドロキシ基は、加水分解前のポリマー上のエステル基の $90.5 \times 0.3 = 27.15\%$ ($\approx 27.2\%$)となる。また、ヒドロキシ基は $90.5\% - 27.2\% = 63.3\%$ 、酢酸エステル基は、9.5%となる。各部分構造に相当する分子量は、アセタール、アルコール、酢酸エステル、それぞれ 100/2 (ビニルアルコールユニット 2つに相当するため)、44.0、86.0 となることおよび、加水分解前の酢酸ビニルポリマーの重合度は $4.3 \times 10^4 / 86 = 500$ となることから、加水分解後、アセタール化したポリマーの平均分子量は下記のように算出できる。

$$(0.272 \times 50 + 0.633 \times 44 + 0.095 \times 86) \times 4.3 \times 10^4 / 86 = 2.4811 \times 10^4$$

したがって、 2.5×10^4 となる。