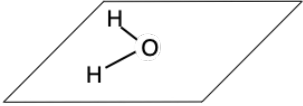
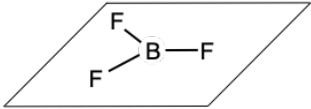
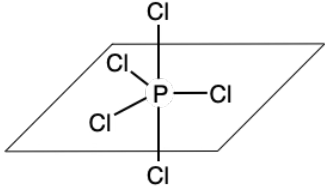


共生応用化学解答例

A

-1 記載されている解答例は、あくまで一例です。

[1]

	H ₂ O	BF ₃	PCl ₅
問 1	 <p>中心原子の孤立電子対数: <u> 2 </u></p>	 <p>中心原子の孤立電子対数: <u> 0 </u></p>	 <p>中心原子の孤立電子対数: <u> 0 </u></p>
問 2	<p>立方体内で直交座標系を考えて、C から 2 つの H へのベクトルを考える。例えば、 $\boldsymbol{a} = (1, -1, -1)$, $\boldsymbol{b} = (-1, 1, -1)$ H-C-H の角度を θ とすると、内積の関係から $\theta = \arccos \left(\frac{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}}{ \boldsymbol{a} \boldsymbol{b} } \right) = \arccos \left(\frac{-1}{3} \right)$ =1.9406 rad <div style="text-align: right;">H-C-H の角度 <u> 1.9 rad </u></div> </p>		
問 3	<p>孤立電子対は結合電子対よりも反発の影響が強い。そのため、水分子の H-O-H 角は孤立電子対からの反発を強く受け、孤立電子対の無いメタン分子の H-C-H 角より小さくなる。</p>		
問 4	(4)		
問 5	判定できる対称操作		
	回転して回転軸で鏡像をつくる		

A

-2 記載されている解答例は、あくまで一例です。

[2]

問 1	酸塩基平衡式	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
	共役塩基	$\text{CH}_3\text{COO}^- \quad (\text{CH}_3\text{COOH} \text{ の共役塩基})$ $\text{H}_2\text{O} \quad (\text{H}_3\text{O}^+ \text{ の共役塩基})$
問 2	(1)	<p>計算過程</p> <p>$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ で, $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ である。</p> <p>電離した H^+ の濃度を $x \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ とおくと, $\frac{x^2}{0.150 - x} = 1.74 \times 10^{-5}$</p> $\therefore x^2 + 1.74 \times 10^{-5}x - 0.150 \times 1.74 \times 10^{-5} = 0$ $\therefore x = \frac{-1.74 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1.74 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 2.61 \times 10^{-6}}}{2} = \frac{-1.74 \times 10^{-5} \pm \sqrt{1.044 \times 10^{-5}}}{2} =$ $\frac{-1.74 \times 10^{-5} + 3.231 \times 10^{-3}}{2} = 1.6068 \times 10^{-3}$ $\therefore \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [x] = -\log (1.607 \times 10^{-3}) = 2.79$ <p style="text-align: right;">pH 2.8</p>
	(2)	<p>計算過程</p> <p>$\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ であるが, $[\text{Cl}^-] = 5.00 \times 10^{-8}$。</p> <p>ここで, 電荷中性の条件より, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$</p> <p>また, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ の $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ であるから,</p> $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + 5.00 \times 10^{-8} \quad \therefore [\text{H}^+]^2 - 5.00 \times 10^{-8}[\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$ $\therefore \frac{5.00 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(5.00 \times 10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{5.00 \times 10^{-8} \pm \sqrt{4.25 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{2.5616 \times 10^{-7}}{2}$ $= 1.281 \times 10^{-7}, \therefore \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1.281 \times 10^{-7}) = 6.89$ <p style="text-align: right;">pH 6.9</p>
問 3	(1)	中心金属イオンの正電荷が増すにつれ酸強度は増大する。
	(2)	H_2SO_4 の共役酸である HSO_4^- アニオンは 3 つの共鳴混成体となるが, H_2SO_3 の共役酸である HSO_3^- アニオンは 2 つの共鳴体しか持たないため。

A

-3 記載されている解答例は、あくまで一例です。

[3]

問 1	①	sp ²	②	ファンデルワールス	③	sp ³
	④	閃亜鉛鉱	⑤	真性		
問 2	結晶構造			陽イオンと陰イオンの個数		
	_____ 蛍石 _____ 型構造			陽イオン: <u> 4 </u> 個, 陰イオン: <u> 8 </u> 個		
問 3	<div><div>↑ エネルギー</div><div><div>伝導帯</div><div>----- ドナー準位</div><div>価電子帯</div></div></div>					
問 4	(1)	結晶にはその構造に長距離秩序があるが、アモルファスにはない。				
	(2)	<div><div>体積</div><div><div><div>過冷却状態 (液体)</div><div>融液 (液体)</div><div>アモルファス (固体)</div><div>結晶 (固体)</div></div><div><div>ガラス転移点</div><div>融点</div></div><div>温度</div></div></div>				

B

-1 記載されている解答例は、あくまで一例です。

[1]

問 1	$C_p = C_V + R$
問 2	<p>(導出過程)</p> <p>q_{rev} を可逆的に出入りする熱とする。圧力一定の変化として考えると、定圧可逆変化と考えてよい。エントロピーは状態量なので始状態および終状態のみを考えて、</p> $\Delta S_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1}$ <p>($dS = dq_{\text{rev}}/T = nC_p dT/T$ より)</p> <p style="text-align: right;">答 $\Delta S_{AB} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1}$</p>
問 3	<p>(導出過程)</p> <p>気体がされる仕事を w_{rev} とする。温度一定の変化と考えると、$T = T_2$ なので、$\Delta U = 0$。熱力学の第一法則より、</p> $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = \int_{V_2}^{V_3} p dV = \int_{V_2}^{V_3} \frac{nRT}{V} dV = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = nRT_2 \ln \frac{p_1}{p_2}$ $\therefore \Delta S_{BC} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_2} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$ <p style="text-align: right;">答 $\Delta S_{BC} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$</p>
問 4	<p>(導出過程)</p> <p>エントロピーは状態量なので、$\Delta S_{AC} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$ したがって、</p> $\Delta S_{AC} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$ <p style="text-align: right;">答 $\Delta S_{AC} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$</p>

B

-2 記載されている解答例は、あくまで一例です。

[2]

問 1	(1)	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2$
	(2)	<p>(導出過程) $-\int \frac{1}{C_A^2} dC_A = k_1 \int dt, \quad \frac{1}{C_A} = k_1 t + C$</p> <p>初期条件として $t=0$ で $C_A = C_{A0}$ とすると</p> $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_1 t, \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 t C_{A0}}$ <p style="text-align: right;">答 $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 t C_{A0}}$</p>
	(3)	<p>(計算過程) 縮合分率 $p = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{1}{1 + k_1 t C_{A0}} = \frac{k_1 t C_{A0}}{1 + k_1 t C_{A0}}$</p> $\langle N \rangle = \frac{1}{1-p} = 1 + k_1 t C_{A0}$ $= 1 + (1.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (1 \times 60 \times 60 \text{ s}) \times (4.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) = 15.4$ <p style="text-align: right;">答 $\langle N \rangle = 15$</p>
問 2	<p>(説明) 問題文より $v = 0$ ではない。</p> <p>$v \neq 0$ の時, $v = k_r C_C^a$ の両辺の常用対数をとると, 以下の式を得る。</p> $\log v = \log k_r + a \log C_C$ <p>反応物 C のいくつかの初濃度 C_{C0} に対して反応の初速度 v_0 をそれぞれ測定する。</p> <p>いくつかの初濃度の対数 ($\log C_{C0}$) に対する初速度 v_0 の対数 ($\log v_0$) をそれぞれプロットすると, この直線の傾きから反応次数 a が求められる。</p>	
問 3	<p>(計算過程)</p> <p>頻度因子を A とするとアレニウスの式より, $\ln k_r = \ln A - E_a/RT$ であり,</p> <p>$-E_a/R$ が -2.20×10^4 (K) に相当する。</p> $E_a = 2.20 \times 10^4 \times 8.31 = 1.828 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ <p style="text-align: right;">答 $E_a = 1.83 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$</p>	

B

-3 記載されている解答例は、あくまで一例です。

[3]

問 1	(1)	二準位系 $q = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right)$		三準位系 $q = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right)$		
	(2)	(計算過程) 全粒子数を N , 励起状態の粒子数を N_1 とすると $p = \frac{N_1}{N} = \frac{\exp(-\varepsilon/k_{\text{B}}T)}{q} = \frac{\exp(-\frac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T})}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right)} = 0.182$ <div>答 $p = 0.18$ (18%)</div>				
問 2	並進	3	回転	2	振動	4
問 3	(導出過程) 並進, 回転, 振動のエネルギーをそれぞれ ε^T , ε^R , ε^V とすると全エネルギーは $\varepsilon = \varepsilon^T + \varepsilon^R + \varepsilon^V$ 。また, $q^T = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^T}{k_{\text{B}}T}\right)$, $q^R = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^R}{k_{\text{B}}T}\right)$, $q^V = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^V}{k_{\text{B}}T}\right)$ となる。 $q = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^T + \varepsilon^R + \varepsilon^V}{k_{\text{B}}T}\right) = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^T}{k_{\text{B}}T}\right) \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^R}{k_{\text{B}}T}\right) \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^V}{k_{\text{B}}T}\right) = q^T q^R q^V$ <div>答 $q = q^T q^R q^V$</div>					

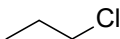
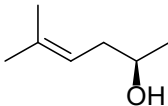

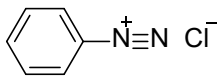
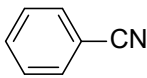
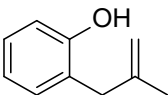
[4]

問 1	アノード	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
	カソード	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
問 2	-394.2 kJ	
問 3	(計算過程) 平衡においてアノードでは $\Delta_f G^\circ(\text{Pb}) + \Delta_f G^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = \Delta_f G^\circ(\text{PbSO}_4) - 2FE^\circ$ $E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ(\text{Pb}) + \Delta G^\circ(\text{SO}_4^{2-}) - \Delta G^\circ(\text{PbSO}_4)}{2F} = -0.355 \text{ V}$ 同様にカソードは $E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ(\text{PbSO}_4) + 2\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^\circ(\text{PbO}_2) - 4\Delta G^\circ(\text{H}^+) - \Delta G^\circ(\text{SO}_4^{2-})}{2F} = 1.69 \text{ V}$ 答 アノード $E^\circ = -0.355 \text{ V}$ カソード $E^\circ = 1.69 \text{ V}$	

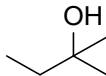
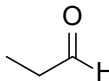
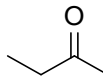
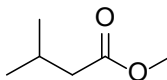
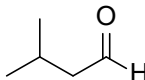
C -1

記載されている解答例は、あくまで一例です。

[1]

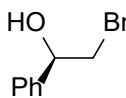
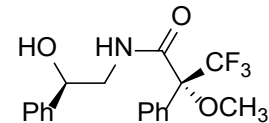
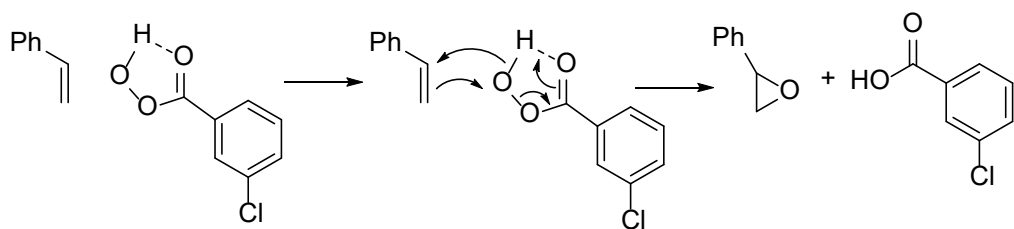
A		B		C	
D		E		F	

[2]

問1	ア	カルボニル基	イ	sp ²		
	ウ	sp ³	エ	四面体		
問2	(高い) (c) > (b) > (a) > (d) (低い)					
問3	A		B		C	
	D		E			

記載されている解答例は、あくまで一例です。

[4]

問1	A		D																	
問2																				
問3	エ	ナ	ン	チ	オ	マ	ー	は	旋	光	性	以	外	の	物	理	的	性	質	が
	同	じ	な	た	め	分	離	不	可	能	だ	が	,	ジ	ア	ス	テ	レ	オ	マ
	一	は	物	理	的	性	質	が	異	な	り	,	シ	リ	カ	ゲ	ル	へ	の	吸
	着	能	の	違	い	か	ら	分	離	可	能	で	あ	る	た	め	。			
問4	B : C = 15 : 85																			