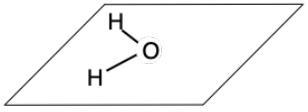
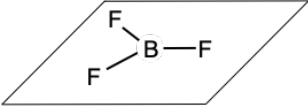
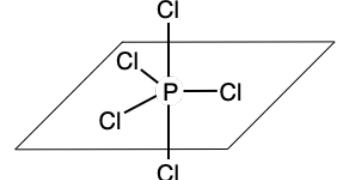


# 共生応用化学解答例

A

-1 記載されている解答例は、あくまで一例です。

[1]

	H <sub>2</sub> O	BF <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub>
問 1			
	中心原子の孤立電子対数: 2	中心原子の孤立電子対数: 0	中心原子の孤立電子対数: 0
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、  <math>\mathbf{a} = (1, -1, -1)</math>, <math>\mathbf{b} = (-1, 1, -1)</math></p> <p>H-C-H の角度を <math>\theta</math> とすると、内積の関係から</p> $\theta = \arccos \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{ \mathbf{a}   \mathbf{b} } \right) = \arccos \left( \frac{-1}{3} \right)$ $= 1.9406 \text{ rad}$ <p style="text-align: right;"><u>H-C-H の角度</u> 1.9 rad</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	<p>(4)</p>		
問 5	<p>判定できる対称操作</p> <p>回転して回転軸で鏡像をつくる</p>		

## 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
	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
問 2	共役塩基
	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ (CH <sub>3</sub> COOH の共役塩基) H <sub>2</sub> O (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> の共役塩基)
問 3	計算過程 CH <sub>3</sub> COOH $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> で、 $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ である。 電離した H <sup>+</sup> の濃度を $x (\text{mol L}^{-1})$ とおくと、 $\frac{x^2}{0.150 - x} = 1.74 \times 10^{-5}$ $\therefore x^2 + 1.74 \times 10^{-5}x - 0.150 \times 1.74 \times 10^{-5} = 0$ $\therefore x = \frac{-1.74 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1.74 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 2.61 \times 10^{-6}}}{2} = \frac{-1.74 \times 10^{-5} \pm \sqrt{1.044 \times 10^{-5}}}{2} =$ $\frac{-1.74 \times 10^{-5} + 3.231 \times 10^{-3}}{2} = 1.6068 \times 10^{-3}$ $\therefore \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [x] = -\log (1.607 \times 10^{-3}) = 2.79$
	<u>pH 2.8</u>
問 2	計算過程 HCl $\longrightarrow$ H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> であるが、 [Cl <sup>-</sup> ] = 5.00 × 10 <sup>-8</sup> 。 ここで、電荷中性の条件より、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$ また、 H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> の $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ であるから、 $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + 5.00 \times 10^{-8} \quad \therefore [\text{H}^+]^2 - 5.00 \times 10^{-8}[\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$ $\therefore \frac{5.00 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(5.00 \times 10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{5.00 \times 10^{-8} \pm \sqrt{4.25 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{2.5616 \times 10^{-7}}{2}$ $= 1.281 \times 10^{-7}, \quad \therefore \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1.281 \times 10^{-7}) = 6.89$
	<u>pH 6.9</u>
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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の共役酸である HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> アニオンは 3 つの共鳴混成体となるが、 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> の共役酸である HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 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 <sup>2</sup>	②	ファンデルワールス	③	sp <sup>3</sup>			
	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					
	_____ 型構造			陽イオン: <u>4</u> 個, 陰イオン: <u>8</u> 個					
問 3									
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)								

**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><math>q_{\text{rev}}</math> 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>(<math>dS = dq_{\text{rev}}/T = nC_p dT/T</math> より)</p> <p style="text-align: right;">答 <math>\Delta S_{AB} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1}</math></p>
問 3	<p>(導出過程)</p> <p>気体がされる仕事を <math>w_{\text{rev}}</math> とする。温度一定の変化と考えると、<math>T = T_2</math> なので、<math>\Delta U = 0</math>。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 <math>\Delta S_{BC} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}</math></p>
問 4	<p>(導出過程)</p> <p>エントロピーは状態量なので、<math>\Delta S_{AC} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}</math></p> <p>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 <math>\Delta S_{AC} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}</math></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)	(導出過程) $-\int \frac{1}{C_A^2} dC_A = k_1 \int dt, \quad \frac{1}{C_A} = k_1 t + C$ 初期条件として $t = 0$ で $C_A = C_{A0}$ とすると $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_1 t, \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 t C_{A0}}$ 答 $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 t C_{A0}}$
	(3)	(計算過程) 縮合分率 $p = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{1}{1 + k_1 t C_{A0}} = \frac{k_1 t C_{A0}}{1 + k_1 t C_{A0}}$ $\langle N \rangle = \frac{1}{1-p} = 1 + k_1 t C_{A0}$ $= 1 + (1.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (1 \times 60 \times 60 \text{ s}) \times (4.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) = 15.4$ 答 $\langle N \rangle = 15$
		(説明) 問題文より $v = 0$ ではない。 $v \neq 0$ 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。 $\log v = \log k_r + a \log C_C$ 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。 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。
問 3		(計算過程) 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, $-E_a/R$ が $-2.20 \times 10^4$ (K) に相当する。 $E_a = 2.20 \times 10^4 \times 8.31 = 1.828 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ 答 $E_a = 1.83 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

**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 $q = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$	三準位系 $q = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right)$
	(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 $p = \frac{N_1}{N} = \frac{\exp(-\varepsilon/k_B T)}{q} = \frac{\exp(-\varepsilon/k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon/k_B T)} = 0.182$ 答 $p = 0.18 (18\%)$	
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 $\varepsilon^T$ , $\varepsilon^R$ , $\varepsilon^V$ とすると全エネルギーは $\varepsilon = \varepsilon^T + \varepsilon^R + \varepsilon^V$ また, $q^T = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^T}{k_B T}\right)$ , $q^R = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^R}{k_B T}\right)$ , $q^V = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^V}{k_B T}\right)$ となる。 $q = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^T + \varepsilon^R + \varepsilon^V}{k_B T}\right) = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^T}{k_B T}\right) \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^R}{k_B T}\right) \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon^V}{k_B T}\right) = q^T q^R q^V$ 答 $q = q^T q^R q^V$		

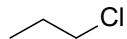
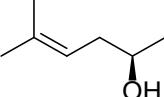
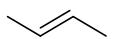
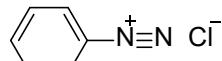
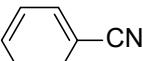
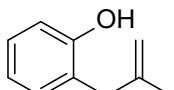
[4]

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 $E^\circ = 1.69 \text{ V}$	

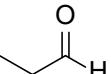
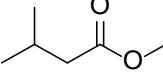
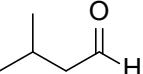
**C** -1

記載されている解答例は、あくまで一例です。

[1]

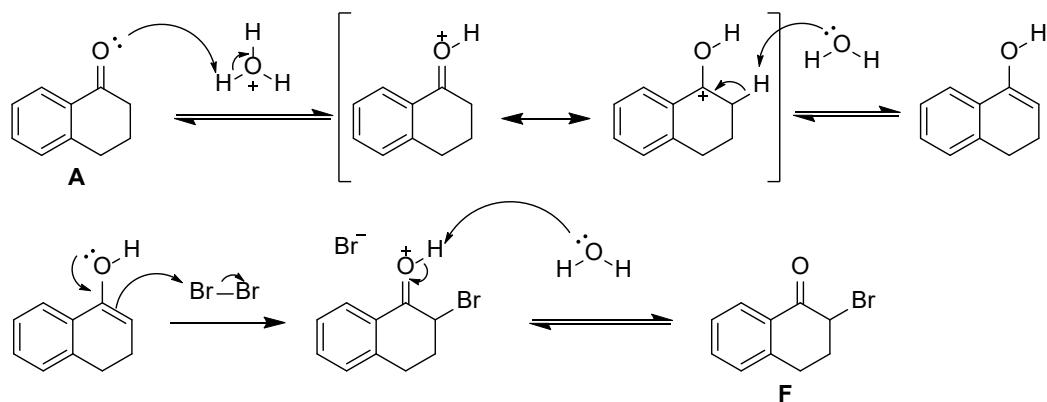
<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>D</b>		<b>E</b>		<b>F</b>	

[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	<b>A</b>		<b>B</b>	
	<b>D</b>		<b>E</b>	

	<b>B</b>		<b>C</b>		<b>E</b>	
--	----------	---	----------	---	----------	---

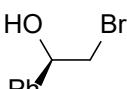
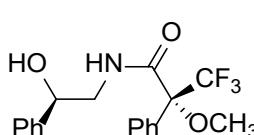
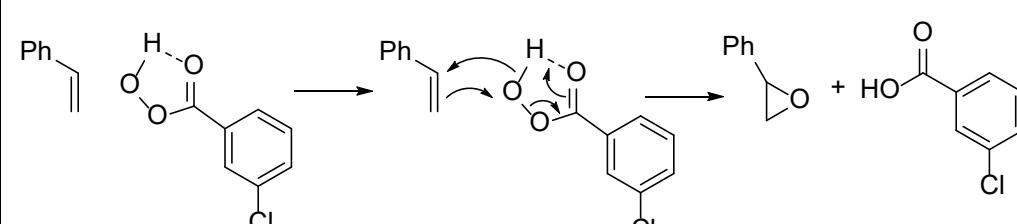
問 1	<b>G</b>		<b>H</b>			
-----	----------	--	----------	--	--	--



C -3

記載されている解答例は、あくまで一例です。

[4]

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