

III. 化学

以下の4問(Ⅲ-1, Ⅲ-2, Ⅲ-3, Ⅲ-4)のうち, 3問を選択して解答せよ.

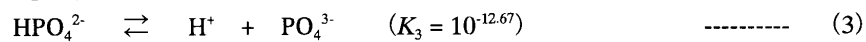
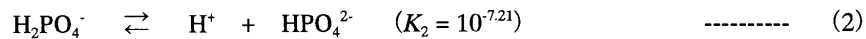
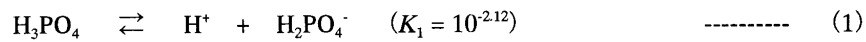
Ⅲ-1 (選択)

下記の問題1~問題3のすべてに答えよ.

- 問題 1. 周期表 16 族元素の水素化物 H_2O , H_2S , H_2Se , および H_2Te (分子量は順に 18, 34, 81, および 130) の沸点を比較してみると, それぞれ, 100°C , -60.7°C , -41.3°C , および -4°C で, 分子量の順番からみて H_2O の沸点は異常に高いことがわかる. その理由を考察せよ (100~200 字程度).
- 問題 2. 原子番号 15, 16, 17 のリン, 硫黄, 塩素の原子量は, 順に 30.97, 32.07, 35.45 である. これらの3元素のうち, 天然で安定な同位体を複数持ち, かつそれらの存在度が比較的似ていると推定される元素はどれか. 推定の理由も述べよ (100~200 字程度).
- 問題 3. ある放射性物質の放射能が $1/10,000$ に減衰するまでの時間は半減期の何倍か. 小数点以下は四捨五入して答えよ. 計算過程を示すこと ($\log 2 = 0.301$ とせよ).

Ⅲ－２（選択）

リン酸 (H_3PO_4) は、水溶液中で以下の３つの式が示すように解離する三塩基酸である。



ここで K_1 , K_2 , および K_3 は、それぞれ 25°C における反応式(1), (2), および(3)の平衡定数である。解離した各イオンの濃度が、 pH に対してどう変化するか考えてみたい。以下の問題 1～問題 3 のすべてに答えよ。なお、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ は H_3PO_4 の濃度を表し、濃度は十分に小さいものとする。

問題 1. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, および $[\text{PO}_4^{3-}]$ の値を, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}^+]$, および 3 つの平衡定数を用いて表す式を導け。

問題 2. リン酸の総濃度を T ($= [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$) とおくとき、総濃度中で H_2PO_4^- および HPO_4^{2-} の占める割合 α_1 ($= [\text{H}_2\text{PO}_4^-]/T$) および α_2 ($= [\text{HPO}_4^{2-}]/T$) を, $[\text{H}^+]$ および 3 つの平衡定数を用いて表す式を導け。

問題 3. $\alpha_1 = \alpha_2$ であるとき、この水溶液の pH はいくらか。

Ⅲ - 3 (選択)

次の文章を読み、問題 1 から問題 5 のすべてに答えよ。

反応が生じる際のエネルギー変化は Gibbs の標準自由エネルギー変化 (ΔG°) とよばれる。 ΔG° は、平衡定数 K 、気体定数 R ($8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、絶対温度 T (K) を用いると次の式で表される。

$$\Delta G^\circ = (\text{①} \quad \quad \quad) \quad (\text{J mol}^{-1})$$

また、 ΔG° の変化は二つの熱力学的な量である、エンタルピーの変化 (ΔH°) とエントロピーの変化 (ΔS°) によって以下のように定められる。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

ΔH° は一定圧力のもとでの反応熱である。有機化学反応での ΔH° は、反応によって切断される結合の強さと生成する結合の強さとの差である。生成する結合が切断される結合よりも強ければ ΔH° は (②) となり、反応は (③) である。

ある物質のエンタルピーからその物質を構成する元素のエンタルピーを差し引いたものを、ある物質の標準生成エンタルピー ($\Delta H_{m,f}^\circ$) という。下表はいくつかの物質の標準温度 (25°C, 298 K) における標準生成エンタルピーを示したものである。表中の(g)と(l)は、それぞれ気体と液体の状態を表している。

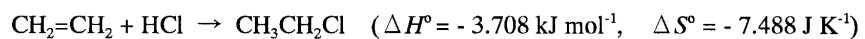
化学式	C (黒鉛)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	CH ₄ (g)
$\Delta H_{m,f}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	0	-393.51	0	-285.83	-74.81

問題 1 (①) にあてはまる式を答えよ。

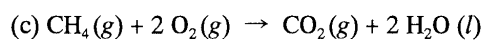
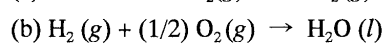
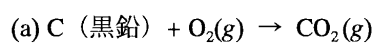
問題 2 (②) ~ (③) にあてはまる語句を下記より選んで答えよ。

語句 { 負, 正, 発熱的, 吸熱的 }

問題 3 標準温度 (25°C, 298 K) における下記の反応の ΔG° を計算せよ.



問題 4 標準温度における反応(a)~(c)のエントルピーの変化 (ΔH°) を計算せよ.

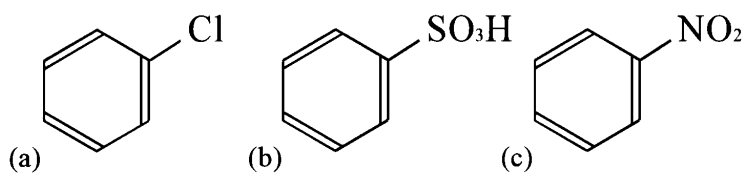


問題 5 ベンゼン(g)の標準生成エンタルピーは $82.93 \text{ (kJ mol}^{-1})$ である. ベンゼンを標準温度で燃焼させたときのエンタルピーの変化 (ΔH°) を求めよ.

III-4 (選択)

次の問題1～問題3のすべてに答えよ。

問題1 下記の(a)～(c)の化合物名を答えよ。また、ベンゼンから(a)～(c)の化合物をつくるのに必要な操作を説明せよ。



問題2 化合物(a), または, 化合物(b)からフェノール(石炭酸)をつくる方法を説明せよ。

問題3 化合物(c)に金属 Fe や金属 Sn と希塩酸を加えると, 水素が発生して(c)の化合物が還元される。このときの反応式と新たに生成する芳香族化合物名を答えよ。