

## 化学 正解・解答例

1

問 1

(解答例)

窒素:  $\text{:N:::N:}$  または  $\text{:N::N:}$     二酸化炭素:  $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}::\text{C}::\ddot{\text{O}}\text{:}$ 

(採点基準)

- ・ 原子のルイス構造が理解できている。

問 2

(解答例)

炭素:  $1s^2 2s^2 2p^2$ 硫黄:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 

(採点基準)

- ・ 原子の電子配置が理解できている。

問 3

(解答例)

希ガスの電子配置は、閉殻または最外殻電子が 8 つでオクテット構造をとっているため非常に安定で、外部の電子を引き付ける力はほとんどない。よって希ガスの電子親和力は非常に小さい。一方、ハロゲンは電子を受け取りやすく、受け取ると希ガスと同じ電子配置をとり、閉殻またはオクテットとなり安定になるため大きなエネルギーを発生する。よってハロゲンは電子親和力が大きい。

(採点基準)

- ・ 電子親和力が理解できている。

問 4

(解答例)

原子半径は有効核電荷に逆比例する。陽イオンは中性原子に比べて電子が 1 つ少ないので有効核電荷は大きく、陰イオンは電子が 1 つ多いので有効核電荷は小さくなる。よって、陽イオンの半径 < 中性原子の半径 < 陰イオンの半径となる。

(採点基準)

- ・ 原子軌道が理解できている。

## 化学 正解・解答例

問 5

(解答例)

光速  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 波長  $\lambda = 600 \text{ nm} = 600 \times 10^{-9} \text{ m}$ よって振動数  $\nu = c/\lambda = 3.00 \times 10^8 / (600 \times 10^{-9}) = 5.00 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 1 mol あたりのエネルギー  $h\nu N_A = 6.63 \times 10^{-34} \times 5.00 \times 10^{14} \times 6.02 \times 10^{23} \approx 199.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 答: 200 kJ mol<sup>-1</sup>

(採点基準)

- ・ 答えを算出するにいたる過程を書いている。
- ・ 有効数字を考慮している。
- ・ 単位を書いている。

(出題意図)

- ・ 物理化学における基礎的な知識と計算能力を確認する。

## 化学 正解・解答例

2

## 問1

(解答例)

ボルタ電池 正極  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  負極  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 

ボルタ電池は正極で水素が発生し、そのまま使い続けると、この水素が銅板のまわりに溜まってくる。溜まった水素が、水溶液中の水素イオンが負極から流れてきた電子を受け取る過程を妨害する。これが原因で、起電力が急激に低下する。

(採点基準)

- ・ 半反応式が明確に記されている。
- ・ 同等の内容を明確に書いている。

## 問2

(解答例)

ダニエル電池 正極  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  負極  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 

素焼き板は2つの溶液(硫酸亜鉛(Ⅱ)と硫酸銅(Ⅱ)の水溶液)が直接混ざること防止しているが、多くの小さな穴が開いていて、イオンは通過できる。ダニエル電池を使い続けていると、負極では亜鉛イオンが、正極では硫酸イオンが過剰となり、分極して起電力が低下する。そこで、亜鉛イオンが素焼き板を通過して正極側に、硫酸イオンが負極側に移動する。つまり、電荷の偏りを素焼き板のところで調節している。

(採点基準)

- ・ 半反応式が明確に記されている。
- ・ 同等の内容を明確に書いている。

## 問3

(解答例)

塩橋は電極反応とは無関係な濃厚電解質溶液でできており(塩化カリウムで飽和させた寒天など)、これを通してイオンが両極間を移動できるようになり、電荷の偏りを解消できる。

(採点基準)

- ・ 同等の内容を明確に書いている。

## 化学 正解・解答例

## 問 4

(解答例)

マグネシウムまたはアルミニウム

(理由)

亜鉛よりもイオン化傾向が大きく、水に不溶なため。なお、リチウム、カリウム、カルシウム、ナトリウムも亜鉛よりイオン化傾向が大きいが、水と反応するために使用できない。

(採点基準)

- ・ 同等の内容を明確に書いている。

## 問 5

(解答例)

以下に示す計算より、問 5 の電池の起電力の方が大きい。

標準起電力を求めるためには、右側の標準電極電位から左側の標準電極電位を引けばよい。

$$\Delta E = E_2^\circ - E_1^\circ = 0.337 - (-0.763) = +1.10 \text{ V}$$

問 5 の電池の起電力を求めるためには、ネルンストの式を用いればよい。

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2^\circ - E_1^\circ - \{(R \times T)/(2 \times F)\} \times \log_e \{[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]\} \\ &= E_2^\circ - E_1^\circ - \{(R \times T)/(2 \times F \times \log_{10} e)\} \times \log_{10} \{[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]\} \\ &= 0.337 - (-0.763) - \{(8.31 \times 298)/(2 \times 96500 \times 0.434)\} \times \log_{10}(0.100/1.00) \\ &= 1.10 - 0.03 \log_{10}(0.100/1.00) \\ &= 1.10 + 0.03 = +1.13 \text{ V}\end{aligned}$$

(採点基準)

- ・ 同等の内容を明確に書いている。
- ・ 有効数字を考慮している。

## 化学 正解・解答例

## 問 6

(解答例)

問 5 のときには、亜鉛イオンと銅イオンは、それぞれ 0.100 mol, 1.00 mol 存在している。0.900  $F$  の電気量が消費されたときには、亜鉛イオンは 0.450 mol 増加し、銅イオンは 0.450 mol 減少する。つまり、0.900  $F$  の電気量が消費された後のイオン濃度は、ともに 0.550 mol dm<sup>-3</sup> となる。

0.900  $F$  の電気量が消費されたときの起電力は、

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2^\circ - E_1^\circ - \{(8.31 \times 298) / (2 \times 96500 \times 0.434)\} \times \log_{10}\{(0.100 + 0.450) / (1.00 - 0.450)\} \\ &= E_2^\circ - E_1^\circ - 0.03 \log_{10}(0.550 / 0.550) = 0.337 - (-0.763) = +1.10 \text{ V}\end{aligned}$$

0.900  $F$  の電気量が消費されたとき、電池の起電力は問 5 のときよりも減少した。つまり、電池反応の進行に伴って起電力は減少していく。

(採点基準)

- ・ 同等の内容を明確に書いている。
- ・ 有効数字を考慮している。

(出題意図)

- ・ 電池における基礎的な知識を確認する。

## 化学 正解・解答例

3

問 1

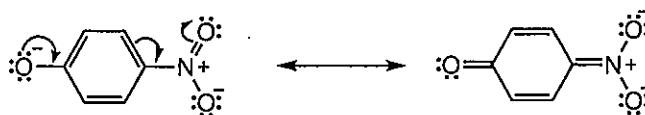
(解答例)

(1) (b) &gt; (c) &gt; (a)

(p-ニトロフェノール &gt; m-ニトロフェノール &gt; フェノール)

(理由)

ニトロ基は電子吸引基であるから、フェノールより p-ニトロフェノール、m-ニトロフェノールの方が酸性度は高くなる。また、p-ニトロフェノールでは共役塩基であるニトロフェノキシドについて、ニトロ基と酸素アニオンが直接共役する共鳴構造式が書けるのでフェノキシドイオンが安定化される。一方、m-ニトロフェノールでは、このような共鳴構造式は書けないので、m-ニトロフェノールより p-ニトロフェノールの方が酸性度が高い。



(採点基準)

- ・酸性度が高い順に不等号を使って正しく書けている。
- ・ニトロ基が電子吸引基であることが書けている。
- ・ニトロフェノールの共役塩基であるニトロフェノキシド構造の共鳴構造の取りやすさにより p-ニトロフェノールと m-ニトロフェノールの酸性度の違いが書けている。

(2)

(解答例)

(c) &gt; (b) &gt; (a)

(ジエチルエーテル &gt; エタノール &gt; 水)

(理由)

エチル基は電子供与性であるため、水の水素原子がエチル基に置き換わった数が多いほど塩基性は高くなる。

(採点基準)

- ・エチル基が電子供与性基であることが書けている。

## 化学 正解・解答例

(3)

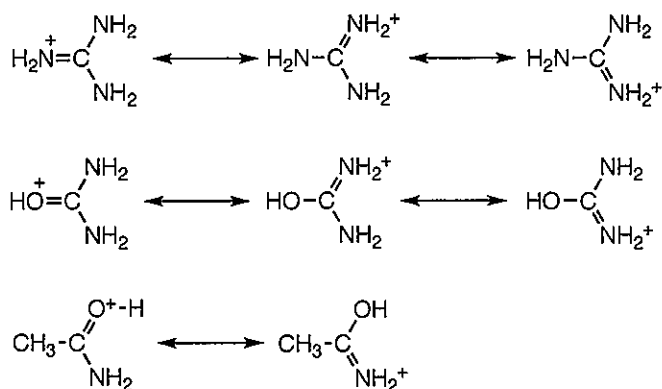
(解答例)

(a) &gt; (c) &gt; (b)

(グアニジン &gt; 尿素 &gt; アセトアミド)

(理由)

共役酸として、等価な 3 つの共鳴構造が書けるグアニジニウムイオンが最も安定である。また、非等価ではあるが 3 つの共鳴構造が書けて正電荷の分布領域の広い尿素の方が、非等価で 2 つの共鳴構造のアセトアミドより安定であるため。



(採点基準)

- ・ 共役酸の安定性について記述されている。

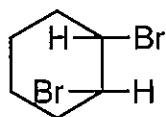
(出題意図)

- ・ 有機化合物の酸と塩基に関する基礎的な知識を確認する。

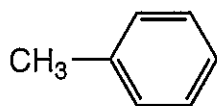
問 2

(解答例)

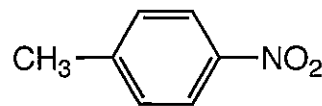
A



B



C



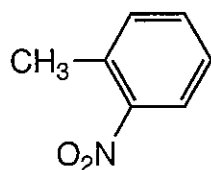
(C と D は順不同)

# 化学 正解・解答例

問 2

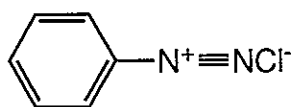
(解答例)

D

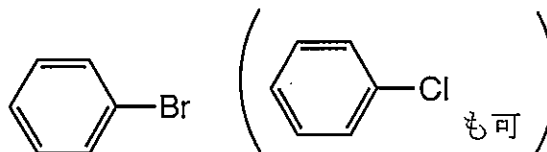


(C と D は順不同)

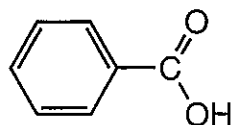
E



F

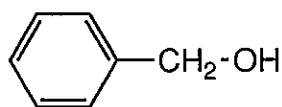


G



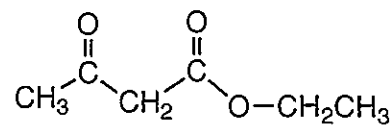
(G と H は順不同)

H



(G と H は順不同)

I



(採点基準)

- ・ 構造式が正しく書けている。

(出題意図)

- ・ 有機化学反応に関する基礎的な知識を確認する。