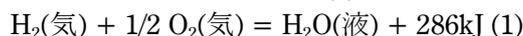


化学第1問

I 次の文章を読み、問ア～オに答えよ。

1molの水素ガス H_2 の燃焼反応は、下記の熱化学方程式(1)で与えられる。



この反応は、石炭や石油等の化石燃料を燃焼させたときに発生する二酸化炭素や窒素酸化物を出さないの
で、水素ガスは地球に優しい燃料の候補として注目されている。

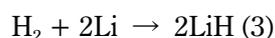
また、水素ガスは質量あたりの燃焼エネルギーがあらゆる物質の中で最大である。石炭、石油が燃えて二
酸化炭素と水になるとき、質量 1g あたりの燃焼エネルギーは、それぞれ約 30kJ, 約 46kJ である。それ
に対して、水素ガスの質量 1g あたりの燃焼エネルギーは kJ である。

これらの理由から、水素ガスを自動車等の燃料に使うという魅力的な見通しが生まれる。しかし、水素ガ
スが燃料として一般的に利用されるためには克服しなければならない問題がいくつかある。まずは、十分な
量の水素ガスをどうすれば確保できるかという問題である。地球上に水素は大量に存在するが、ほぼすべ
ての水素は化合物に組み込まれていて、水素ガスとしてはほとんど存在しない。したがって、燃料に使う水素
ガスを得るには、水素を含む化合物から水素ガスを製造する必要がある。燃料に使う水素ガスは、主に、天
然ガスの主成分であるメタン CH_4 と水蒸気 H_2O の反応により製造されている。その反応は、下記の熱化学
方程式(2)で与えられる。



しかし、この水素ガス製造法は化石燃料に依存しており、二酸化炭素の発生を抑えることにはならない。
そのため化石燃料を用いずに水素ガスを効率的に製造する方法の研究開発が続けられている。

克服しなければならないもう一つの問題は、水素の貯蔵と輸送に関してである。室温の 1 気圧下では、水
素ガスの体積は質量 1g あたり約 12L にもなる。体積を減らすために加圧すると肉厚の金属容器が必要とな
り、その質量のために、質量あたりの燃焼エネルギーが高いという水素ガスの利点が失われる。体積を減ら
す他の方法として、水素ガスを金属と反応させて化合物を作る方法がある。たとえば、水素ガスと金属リチ
ウム Li を反応させて①固体の LiH を作ると、その体積は水素の質量 1g あたり、わずか になる。そ
の化学反応式は式(3)で与えられる。



生成した LiH を水と反応させると水素ガスが生成し、これを燃料に使うことができる。水素貯蔵の効率
を上げるために、様々な水素化合物に関する研究が続けられている。

[問]

ア 熱化学方程式(1)から の値を有効数字 2 桁で求めよ。

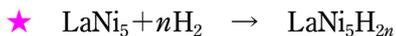
イ 表に示した結合エネルギーを用いて、水素ガスの質量 1g あたりの燃焼エネルギー有効数字 2 桁で求め
よ。求めた値が上記アで求めた の値と一致するか否かを答えよ。また、その理由を 40 字程度で述べ
よ。

ウ 熱化学方程式(2)の反応を用いてメタンから水素ガスを製造し、その水素ガスを燃焼してエネルギーを
得る場合、メタンの質量 1g あたり何 kJ の燃焼エネルギーが得られるか。有効数字 2 桁で求めよ。ただし、
水の蒸発熱は $44\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。

エ Li 原子の最外殻電子に働く原子核の正電荷は、他の電子の電荷で打ち消されて、近似的に +1 と考えら
れる。下線部①の固体の LiH 中では、Li 原子と H 原子の間に電荷の偏りが起きている。どちらの原子に負
電荷が偏るか答えよ。また、その理由を、Li 原子と H 原子の電子配置に基づいて、40 字程度で述べよ。

オ の値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、LiH の晶構造は塩化ナトリウム型構造をとり、隣り合う
Li 原子と H 原子の距離は 0.20nm とする。

【水素吸蔵合金の計算】



この合金の水素吸蔵量は、水素分圧 3 気圧下 20°C で、組成式 LaNi_5H_6 で表される組成にまで達する。そのときの水素化合物の密度は 7.54g/cm^3 であった。

通常の水素ポンプは 150 気圧まで水素ガスを充填できる。水素分圧 3 気圧下 20°C のこの水素化合物に含まれる水素原子の個数は、150 気圧、0°C の状態にある同体積の水素ガスの水素原子数にくらべ、最大何倍となっているか。ただし、水素ガスは理想気体としてふるまうものとする。(2)

【LiH の電荷】

次の(1)から(4)の文は、化合物について知られている事実にもとづいて、ある判断を下したものである。判断の内容に誤りがあると思われる文の番号を記し、それが誤りである理由を 2 行以内で説明せよ。(2)

(1) LiH の組成をもつ固体化合物がある。この物質は Li にくらべて融点が高くなるに高く、融解状態では電導性がある。また融解した LiCl にこの物質を溶かして電気分解すると陽極部で水素ガスが発生する。これらの事実から、この固体は Li^+ と H^- からなるイオン結晶であると判断することができる。

【結合エネルギー・メタンの燃焼熱】

● さて、1 気圧、300K の条件下で、陰極付近に二酸化炭素を吹き込みながら電流を通じたところ、陰極から水素の他に (b) 一酸化炭素が発生した。

次に、陰極として銅板を用いて、二酸化炭素を吹き込みながら電流を通じたところ陰極から水素の他に (c) メタンが発生した。

以下の設問に答えよ。ただし、気体定数を $0.082\text{l}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、メタンの燃焼熱を $890\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ を使い、答は有効数字 2 桁まで求めよ。また 1V の電圧で、1A の電流を 1 秒間通じたときに消費される電気エネルギーは 1J である。

V 下線 (c) の実験で、10mA の電流を 1 時間通じたところメタンが 0.3ml 生成した。この時、陰極と陽極間の電圧を測定したところ 4.5V であった。入力した電気エネルギーの一部がメタンに化学エネルギーとして蓄えられ、それが燃焼により熱エネルギーとして取り出せると考えたとき、入力電気エネルギーの何%がメタンにより熱エネルギーへ変換されることになるかを計算せよ。(3)

★ $(\text{C}+4\text{H}+4\text{O})$, $(\text{CH}_4+2\text{O}_2)$, $(\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O})$ の三つの状態の間の化学変化に、ヘスの法則を適用して、メタンの燃焼熱を $D(\text{CH})$, $D(\text{OH})$, $D(\text{OO})$, $D(\text{CO})$ で表し、解答欄に記入せよ。ここで $D(\text{CH})$ などは、それぞれ結合エネルギーを表す。(夏)

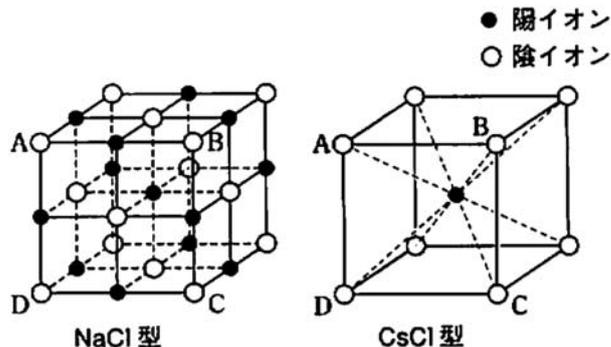
● (b) H-Cl の結合エネルギーを 103kcal/モルとすれば、メタンの C-H の結合エネルギーはいくらか。(2)

【塩化ナトリウム型結晶の計算】

● アルカリ金属のハロゲン化物の結晶構造には NaCl 型と CsCl 型があり、それぞれの単位格子は図のように表される。ただし、図では構造をわかりやすくするために各イオンを小さく示しているが、以下の考察では、隣り合うイオンは可能な限り互いに接しているものと仮定する。イオン結晶の安定な構造が、

- I 同符号のイオンどうしは接しない
- II 異符号のイオンどうしができるだけ多く接する

という二つの条件で決まるものとして考察すると、この結晶構造の違いは陽イオンの半径を r 、陰イオンの半径を R として、半径比 $\frac{r}{R}$ の違いによる効果として理解できる。



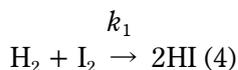
- (1) 不安定ではあるが、NaCl 型構造で陽イオンが陰イオンに比べて十分に小さく、陰イオンどうしが互いに接していると仮定する。図中の面 ABCD における陰イオンの様子を図示し、単位格子の一辺の長さを R を用いて表せ。
- (2) 前問の条件に加えて、さらに陽イオンが隣り合う全ての陰イオンに接していると仮定する。適当な面を選んで陽イオンと陰イオンの様子を図示し、半径比 $\frac{r}{R}$ を求めよ

◆コメント◆

通常の熱化学計算に水素吸蔵合金を組み合わせた問題です。

II 次の文章を読み、問カ～サに答えよ。

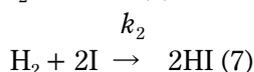
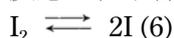
化学反応式が一見して単純であっても、複数の反応によって反応物が生成物へ変化する場合があります。例えば、気体の水素分子 H_2 と気体のヨウ素分子 I_2 から気体のヨウ化水素分子 HI が生成する次の反応を考えよう。



ここで k_1 は反応速度定数である。この反応は 600K 以上の高温において進行し、 $9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の発熱反応である。反応(4)では逆反応は考慮しなくてよい。また、 HI の生成速度 v_{HI} は次式で表されるように、 H_2 のモル濃度 $[\text{H}_2]$ と I_2 のモル濃度 $[\text{I}_2]$ の積に比例することが実験事実として知られている。

$$v_{\text{HI}} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (5)$$

(5)式が成り立つことから、一見すると H_2 と I_2 が衝突し、反応(4)が進行するように見える。しかし、次の二つの反応の組み合わせによって HI が生成する説が有力である。



ここで k_2 は反応速度定数である。ヨウ素原子 I は気体として存在し、反応(6)では平衡が成立している。反応(7)では逆反応は考慮しなくてよい。また、 H_2 はほとんど解離しないものとする。反応(6)の正反応は、 $150\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の 反応であり、平衡定数は、

$$K = [\text{H}_2]^2 / [\text{I}_2] \quad (8)$$

で表される。 $[\text{I}]$ は I のモル濃度である。

反応(6)で生成した I は、 H_2 と衝突し、②エネルギーの高い中間状態を経由して、反応(7)に従って HI が生成する。反応(7)による HI の生成速度 v_{HI} は、

$$v_{\text{HI}} = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 \quad (9)$$

で表される。③反応(6)の正反応、逆反応の速度が反応(7)に比べて圧倒的に速く、常に平衡が成立しているとする。このとき、 HI の生成速度 v_{HI} は、 $[\text{H}_2]$ と $[\text{I}_2]$ の積に比例し、実験事実と合致する。

この例から分かるように、単純な化学反応式で記述される化学反応でも、実際に起きている過程は複雑な場合がある。

〔問〕

カ 空欄 に当てはまる語句は吸熱か発熱か答えよ。その理由を 30～50 字程度で記せ。

キ 反応(6)において、圧力一定で温度を上昇させたとき、平衡はどちらに移動するか答えよ。その理由を 40～80 字程度で記せ。

ク 下線部②は何と呼ばれる状態か答えよ。

ケ 反応(7)の反応熱は何 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ か、有効数字 3 桁で答えよ。

コ 下線部③において、反応(7)の反応速度が $[\text{H}_2]$ と $[\text{I}_2]$ の積に比例することを示せ。また、 k_1 、 k_2 、 K の間に成り立つ関係式を記せ。

サ 反応(6)の正反応・逆反応の速度よりも、反応(7)の反応速度の方が圧倒的に速いとしよう。このとき、 HI の生成速度は $[\text{H}_2]$ と $[\text{I}_2]$ に対してどのような依存性をもつか。例えば、 $[\text{H}_2][\text{I}_2]^2$ に比例する、のように答えよ。

【水素とヨウ素の反応速度定数】

★ 真空容器に水素とヨウ素を封入し、温度を 600K、全圧を 1atm に保って反応させたところ、水素の分圧は、反応開始時 t_0 で 0.50atm、 t_1 で 0.30atm、 t_2 で 0.20atm、 t_3 で 0.15atm、平衡時 t_e で 0.10atm を示した。45°Cにおけるヨウ素の昇華圧は 0.0020atm とする。(3)

(1) この反応で生成したヨウ化水素の分圧と反応時間の関係を図に実線で示せ。

(2) 平衡時における水素、ヨウ素およびヨウ化水素の濃度はそれぞれ何 mol/l か。

(3) 600K における平衡定数を求めよ。

(4) 正反応および、逆反応の速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 として、(1) 式の平衡定数を k_1 、 k_2 を用いて表せ。

(5) 反応時間 t_1 における正反応の速度は、逆反応の速度の何倍か。

【水素とヨウ素の反応速度定数と活性化状態】

● いずれも気体で同じ物質量の H_2 と I_2 を、密閉反応容器に入れて反応させる以下の実験 1～4 を行った。用いた容器の容積は、温度や圧力が変化しても変化しない。一連の実験において、最初に反応容器に入れる

H₂とI₂の物質量は常に一定とし、そのほかの条件を変えて、HIを生成する速度などを調べた。反応熱Qは、この実験の条件下でQ>0であった。

H₂とI₂からHIを生成する気相の反応は、式①で表される可逆反応である。



正反応の反応速度 v_1 は、式②で表される。

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \cdots \cdots \textcircled{2}$$

また、逆反応の反応速度 v_2 は、式③で表される。

$$v_2 = k_2[\text{HI}]^2 \cdots \cdots \textcircled{3}$$

ただし、 k_1 は正反応の速度定数、 k_2 は逆反応の速度定数、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ 、 $[\text{HI}]$ はそれぞれH₂、I₂、HIの濃度(mol/l)である。

(実験 1)

異なる温度において、反応開始直後のHIの生成速度を調べた。温度が高いほどHIの生成速度が大きかった。

(実験 2)

ある温度で反応が平衡に達した後、温度を少し上げたところ、平衡が移動した。

(実験 3)

容積の異なる2つの反応容器を用いて、同一温度において反応開始直後のHIの生成速度を比較した。

(実験 4)

ある触媒を用いて反応させた。反応開始直後のHIの生成速度は、触媒を加えていない場合と比較して増加した。

(a) 実験 1 で温度を上げたとき反応速度が増加したのはなぜか。下記の語句のすべてを用いてその理由を説明せよ。

〔語句〕分子、活性化、エネルギー、状態、運動

(b) 実験 2 において、平衡はどちらに移動したか。移動の方向を、そのように考えた理由とともに説明せよ。

(c) 実験 3 に関する次の(A)、(B)について、最も適当なものを、下記のア～オのうちから1つずつ選び、それぞれ記号で書け。

(A) 反応開始直後のHIの生成速度はどうなるか。

(B) 実験 3 におけるH₂とI₂の代わりに、一定量のHIを容積の異なる2つの容器に入れて、反応開始直後のHIの分解速度を比較すると、どうなると予想されるか。

ア. 容積が2倍になると反応速度は4倍になる。

イ. 容積が2倍になると反応速度は2倍になる。

ウ. 容積が2倍になっても反応速度は変わらない。

エ. 容積が2倍になると反応速度は0.5倍になる。

オ. 容積が2倍になると反応速度は0.25倍になる。

(d) 実験 4 で平衡状態に達したとき、逆反応速度 v_2 、および正反応と逆反応の速度の比 v_1/v_2 は、触媒がない場合と比べてそれぞれどうなると予想されるか。最も適当なものを、以下のカ～クのうちから1つずつ選び、解答欄に、それぞれ記号で書け。

カ. 大きくなる

キ. 変わらない

ク. 小さくなる

(e) 反応物が活性化状態を経て生成物に変化するようすをエネルギー図で表したい。式①の反応についてその変化のようすを、触媒を加えていない場合については実線で、触媒を加えた場合については破線で、それぞれ右図に図示せよ。

(f) H₂の結合エネルギーは432kJ/mol、I₂の結合エネルギーは149kJ/molであり、また、Q=9kJである(25℃)。

HIの結合エネルギーを求め、計算式とともに示せ。(夏)

◆コメント◆

一見新しげですが、設問に従っていけば必ず解ける、親切な出題でした。このような問題は落とせないでしょう。