


令和5年度 次世代の科学技術を担う人材育成事業

 **福岡県**
高校生科学技術コンテスト
ファーストステージ
化学

注意事項

- 1 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
- 2 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚れなどに気付いた場合は、挙手をして監督者に知らせなさい。ただし、問題内容にかかわる質問は、受け付けません。
- 3 解答用紙には、解答欄以外に次の記入欄があるので、監督者の指示に従って正しく記入しなさい。
 - (1) 受験番号欄…受験票に記入されている受験番号を記入しなさい。
 - (2) 氏名欄…氏名を楷書で記入しなさい。
 - (3) 所属校名欄…受験票に記入されている所属校名を記入しなさい。
- 4 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけません。

受験番号	
氏名	
所属校名	

福岡県教育委員会

第1問

あとの問い(問1～5)に答えよ。

問1 次の文を読み、下の(1)～(3)に答えよ。

ボーアの原子モデルでは、原子に含まれる電子は、電子殻とよばれるいくつかの層に分かれて原子核の周囲に存在しているとされている。このモデルを立体的に表すと、電子殻が球面に対応して表される(球殻モデル)。電子殻は^(a)K殻、L殻、M殻、N殻、…からなり(図1)、原則、内側の電子殻から順に電子が収容される。

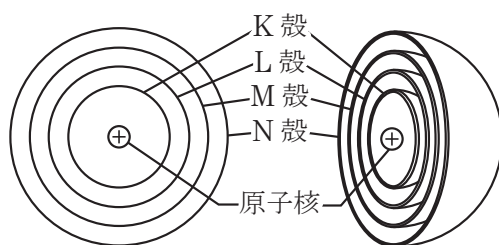


図1 ボーアの原子モデル(左)と球殻モデル(右)

実際の電子は、電子殻の内部構造である、電子軌道とよばれる領域に存在している(図2の網掛け部分)。電子軌道には、それぞれ形状の異なるs軌道、p軌道、d軌道、f軌道、…があり、K殻には1個のs軌道(1s)がある。L殻には、1個のs軌道(2s)と、3個のp軌道($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)がある。さらに、M殻にはs軌道が1個、p軌道が3個、d軌道が5個ある。一つの軌道は電子を2個まで収容することができる。

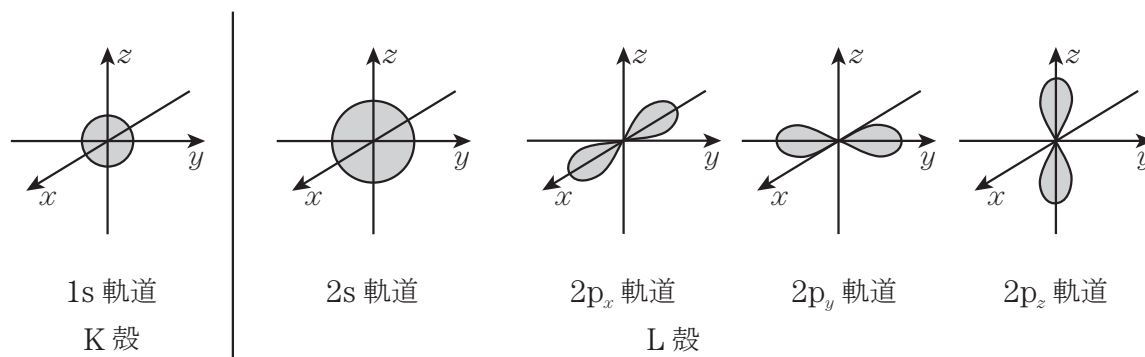


図2 K殻、L殻中の原子軌道の形状

原子の最も外側の電子殻中にある電子を^(b)最外殻電子とよぶ。最外殻電子は原子がイオンになったり、互いに結合したりするときに重要な役割を果たすことが多く、このような最外殻電子を^(c)価電子という。

- (1) 下線部(a)について、各電子殻に入る電子の最大数の組み合わせとして最も適切なものを一つ選び、ア～エの記号で答えよ。

	K 殻	L 殻	M 殻
ア	2	4	6
イ	2	8	8
ウ	2	8	16
エ	2	8	18

- (2) 下線部(b)について、次の文中の空欄 ， に当てはまる語句または数値を答えよ。

ケイ素 Si の原子番号は 14 で、最も外側の電子殻は 殻であり、最外殻電子の数は 個である。

- (3) 下線部(c)について、次の文中の空欄 ， に当てはまる語句を答えよ。

価電子を 1 個もつ原子は、価電子を失って、安定な電子配置をもつ とよばれる元素群の原子と同じ電子配置になりやすい。このとき、原子は の電荷をもつ粒子になる。このように電気を帯びた粒子をイオン（単原子イオン）という。

問2 次の文を読み、下の(1), (2)に答えよ。

近年、「デカフェ」や「カフェインレスコーヒー」とよばれる、カフェインが分離操作によりあらかじめ取り除かれたコーヒー豆が多く出回っている。生豆の状態からカフェインのみを取り除くため、水や有機溶媒を用いてカフェインを抽出する方法もあるが、コーヒーの風味を損なってしまうという欠点がある。そこで、風味を失わずカフェインのみを抽出するために、超臨界状態の二酸化炭素を抽出溶媒として利用する方法が考案され、実用化されている(図3)。

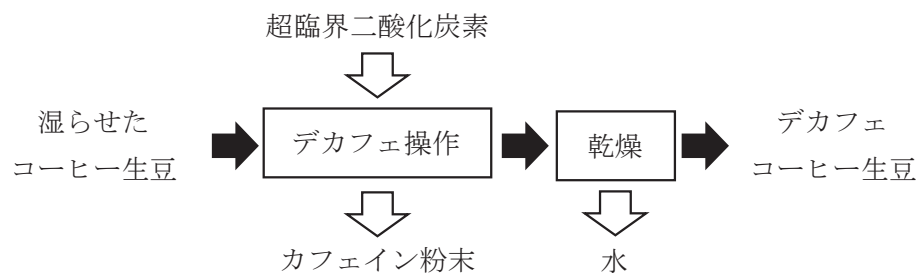


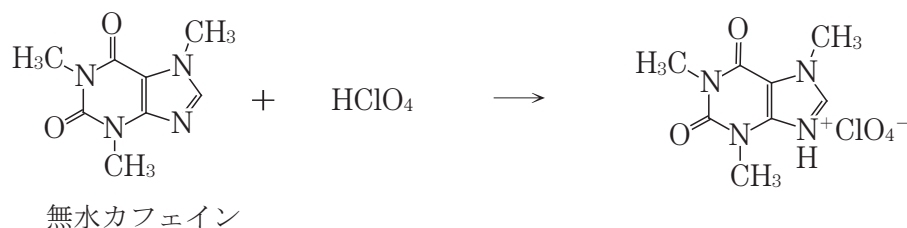
図3 超臨界状態の二酸化炭素を利用したデカフェ操作

(1) 下線部について、次の記述のうち最も適切なものを一つ選び、ア～エの記号で答えよ。

- ア 超臨界状態とは、液体と固体とが共存する状態である。
- イ 超臨界状態とは、気体とも液体とも区別がつかない状態である。
- ウ 二酸化炭素を超臨界状態にするには、低温・高圧にすればよい。
- エ 二酸化炭素を超臨界状態にするには、一定の圧力のもとで急激に冷却すればよい。

(2) コーヒー豆 50.0 g に対し、二酸化炭素溶媒によるカフェインの抽出を行ったところ、無水カフェイン $C_8H_{10}N_4O_2$ (分子量 194.2) の乾燥した粉末が得られた。この粉末を無水酢酸と酢酸を混合した溶液(酢酸溶液)に完全に溶かし、0.100 mol/L 過塩素酸 $HClO_4$ で滴定したところ、終点まで 20.6 mL を要した。カフェインはもとのコーヒー豆の質量のうち 1.00% を占めていたとすると、抽出により得られたカフェインの質量はもとのカフェインの質量の何%か。小数点以下は四捨五入して整数値で求めよ。

なお、カフェインは極めて弱い塩基であり、水溶液では中和滴定を行うことが困難であるため、ここでは酢酸溶液を溶媒として使用している。また、カフェインと過塩素酸は酢酸溶液中で次のように反応し、ここではそれぞれの物質と酢酸との反応は無視できるものとする。



問3 次の文を読み、下の(1)、(2)に答えよ。

直径が 10^{-9} m (1 nm) から 10^{-7} m (10^2 nm) 程度の粒子をコロイド粒子という。コロイド粒子あるいはそれよりも大きな粒子が溶媒中に分散して混ざり合っている溶液のことを、コロイド溶液またはゾルという。数多くの種類のコロイド溶液が存在し、我々の身近で起こる現象の中にも、コロイド溶液の性質によって説明することができるものがある。

(1) コロイド粒子は非常に小さいため、限外顕微鏡(暗視野顕微鏡)という、特殊な照明装置を搭載した顕微鏡を用いて観察される。次の①～③に答えよ。

① セッケン水溶液は、セッケンの分子が集まって大きな粒子(ミセル)となり、コロイド溶液となっている。この溶液に横からレーザー光を当てると、光の通路が輝いて見えた。この現象を何というか答えよ。

② ①の現象を限外顕微鏡で観察すると、コロイド粒子が絶えず不規則に運動するようすがみられた。この現象を何というか答えよ。

③ ②の現象が起こる理由を簡潔に答えよ。

(2) 豆乳は、大豆に由来するタンパク質と油滴の粒子が水中に分散したコロイド溶液であり、コロイド粒子の水との親和力が大きいので、親水コロイドであるといえる。豆乳を加熱しながらにがりを多量に加えると、によって沈殿が生じ、豆腐ができる。次の①、②に答えよ。

① にがりは、主に海水からつくられ、主成分として塩化マグネシウムなどの電解質を含んだ水溶液である。塩化マグネシウムの組成式を記せ。

② 空欄 に当てはまる語句を答えよ。

問4 次の文を読み、下の(1)、(2)に答えよ。

脂肪族のモノカルボン酸(カルボキシ基 $-\text{COOH}$ を一つもつ鎖式有機化合物)を脂肪酸といい、そのうち、構造中の炭素間に二重結合($\text{C}=\text{C}$ 結合)を含むものを不飽和脂肪酸という。不飽和脂肪酸には、炭素間の二重結合のまわりの構造の違いにより、シス型とトランス型の二種類の異性体(シス-トランス異性体)が存在する。脂肪酸の場合には、次の図4のように、水素原子が炭素原子の二重結合を挟んでそれぞれ同じ側についているものをシス型、反対側についているものをトランス型とよぶ。

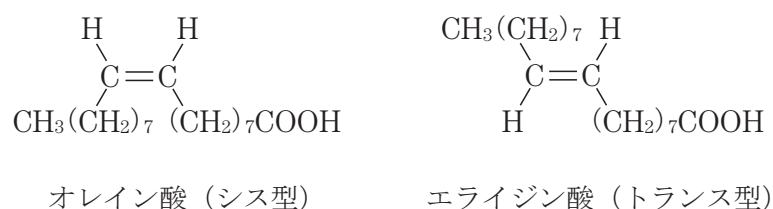


図4 シス型・トランス型の脂肪酸

天然の不飽和脂肪酸のほとんどは、炭素間の二重結合がすべてシス型である。これに対して、トランス型の二重結合を一つ以上含む不飽和脂肪酸を、トランス脂肪酸という。

トランス脂肪酸には、天然に食品に含まれているものと、油脂を加工・精製する工程で生じるものがある。主に加工食品に含まれるトランス脂肪酸は、冠動脈性心疾患などの生活習慣病の発症リスクを高めるとされており、低減するための取り組みが世界的に行われている。

- (1) 下線部について、トランス脂肪酸は、おもに液体状の油脂を固体化するため水素を添加する過程で発生する。この過程によって得られた固体の油脂の名称を答えよ。
- (2) 植物油などに含まれるリノール酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ は、炭素鎖に枝分かれのないシス型の不飽和脂肪酸である。リノール酸と同じ示性式で表され、同じ位置に炭素間二重結合をもち、炭素鎖に枝分かれのない**トランス脂肪酸**は理論上何種類あるか答えよ。

問5 次の文を読み、下の(1)、(2)に答えよ。

Aさんは、パイナップル果汁を入れたゼリーを作ろうとしたが、うまく固まらなかった。このことに興味をもったAさんは、材料であるパイナップル果汁のゼラチンへの影響を調べることにした。まず、材料であるゼラチンの性質とパイナップル果汁に含まれる成分を調べたところ、以下に示したことがわかった。

■ ゼラチンの性質

ゼラチンは、動物の骨や皮に含まれるコラーゲンから得られる、水に溶けやすいタンパク質を主成分としている。市販のゼラチンは数万～数百万の分子量をもっている。ゼラチンを水に溶かし50～60℃に加熱すると、タンパク質の分子鎖が溶液中を自由に動ける状態(ゾル)となるが、冷やすことでタンパク質の分子鎖の間に水分子を取り込みながら3次元の網目状の構造をつくり、固まった状態(ゲル)となる。

■ パイナップル果汁に含まれる成分

パイナップルにはブロメラインという、タンパク質を分解する酵素が含まれている。この酵素のはたらきによりゼラチンが分解されると、ゼリーが固まらなくなってしまう。

- (1) 下線部について、ヒトの体内にも、食物を分解する酵素である消化酵素が存在している。酵素は触媒としてはたらき、そのはたらきはpHによって大きく変化する。おもな消化酵素の最適pH(酵素が最もよくはたらくpHの条件)は次の図5において、反応速度が最大となる箇所であると考えられる。

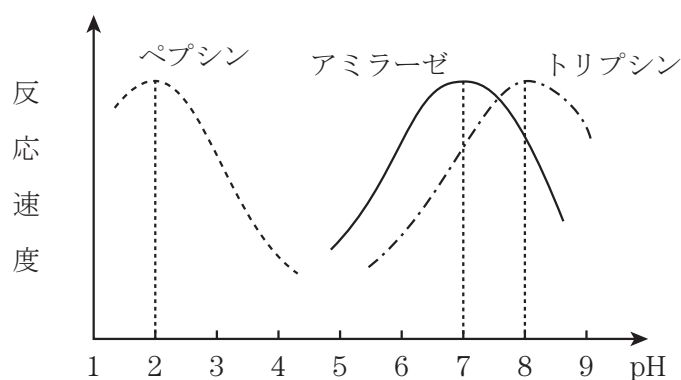


図5 おもな消化酵素とpHによる反応速度の変化

最適pHから考えて、図中の酵素が存在する消化器官として最も適切なものをそれぞれ一つずつ選び、ア～ウの記号で答えよ。ただし、解答は重複しないものとする。

ア 口 イ 胃 ウ 膵臓

(2) ブロメラインがはたらくことで、ゼラチンゾルの粘度に影響が出てゼリーが固まらなくなると考えられる。Aさんは、ブロメラインの最適 pH を調べるために、実験用のゼラチンゾルを以下のように作成した。

■ ゼラチンゾルの製法

【ゾル X】 10.0 g のゼラチンを水 50.0 g でふやかし、最終的なパイナップル果汁濃度が 5.0 % となるようにして加え、50~60 °C に加熱して溶かした。最終的な pH が 3.0, 4.0, … となるように調整し、40 °C の水を加え、全量を 100 g とした。

ゾル X を室温で 10 分間静置した後、粘度を測定した。ゾルの粘度はオストワルド粘度計 (図 6, 細管の中を液体が流れる時間を測ることで、相対的な粘度を調べる器具) を用いて測定した。純水の流れる時間 t_0 に対するゾル X の流れる時間 t を測定した結果は図 7 のようになった。

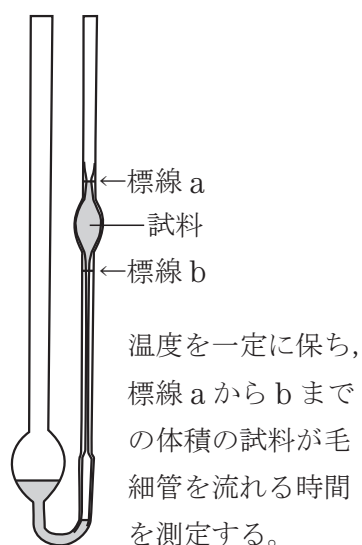


図 6 オストワルド粘度計

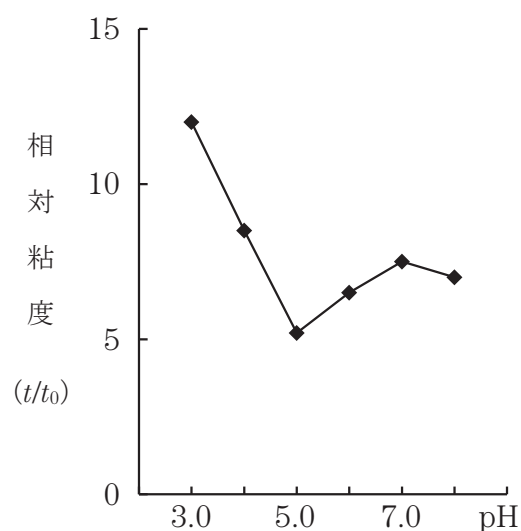


図 7 ゾル X の相対粘度と pH

図 7 の結果から考えられる、ブロメラインの最適 pH として最も適切なものを一つ選び、ア~ウの記号で答えよ。また、選んだ理由を簡潔に説明せよ。

ア 3.0 付近 イ 5.0 付近 ウ 7.0 付近

「問題は次のページに続く。」

第2問

あとの問い(問1～7)に答えよ。必要ならば、次の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12, N=14, O=16

ベンゼンは、1825年にファラデーが、鯨油を熱分解することによって発見された。その後、元素分析によって、⁽ⁱ⁾ベンゼンに含まれている炭素と水素の質量比がわかった。さらに、ベンゼン蒸気の密度を測定することで、ベンゼンの分子式が C_6H_6 であることが判明した。

通常、炭素原子が6つの鎖式炭化水素のうち、飽和炭化水素であるものの分子式は C_6H_{14} であるが、ベンゼンの分子式は、 C_6H_6 であるから、不飽和度が高いことがわかる。

なお、不飽和度は次のように説明される。

■ 炭化水素の不飽和度

飽和炭化水素とは、エタンのように炭素原子間の結合がすべて単結合であるものであり、不飽和炭化水素とは、炭素原子間に二重結合や三重結合を含むものを指す。

鎖式飽和炭化水素の一般式 C_nH_{2n+2} に対して、不足しているH原子の数の半分をその化合物の不飽和度と定義する。例えば、エチレンの分子式は C_2H_4 であるから、不飽和度は1である。

また、環式炭化水素について、シクロヘキサン C_6H_{12} は、炭素原子間の結合がすべて単結合であるが、不飽和度は1である。

このように、不飽和度は、分子内に二重結合、三重結合や環構造がいくつ含まれているかを調べる目安になり、分子内に二重結合が一つ存在するか、分子が環構造をとっていると不飽和度は1、三重結合が一つ存在すると不飽和度は2となる。

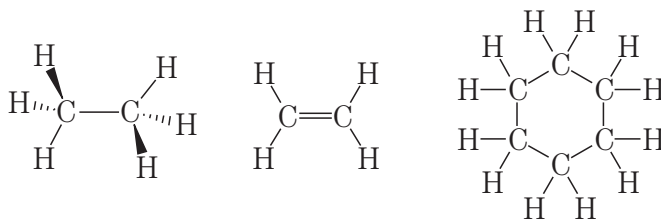


図1 エタン、エチレン、シクロヘキサンの構造

ベンゼンは常温では臭素 Br_2 と反応せず、一置換体（ベンゼンの水素原子の一つが別の基で置換されたもの）は 1 種類、二置換体（ベンゼンの水素原子の二つが別の基で置換されたもの）は 3 種類のみであることがわかっていたため、当時の化学者たちはその構造について大いに頭を悩ませていた。

数々の構造が提案されたが、最終的に残ったのは、ケクレによる、1,3,5-シクロヘキサトリエンの二つの異性体が交互に素早く入れ替わっていると説明したものであった。

現在では、ベンゼン分子は、正六角形の平面構造をもち、ベンゼン環を構成する炭素原子間の結合はすべて同等であり、単結合と二重結合の中間的な状態にあると考えられている。このため、ベンゼンは二重結合の位置によって二つの構造式（図 2 の(c), (d)）が考えられ、その二つの間を「共鳴している」という。したがって、ベンゼンはケクレの考案した二つの構造式のように表されるほか、その中間である(e)のように表されることもある。

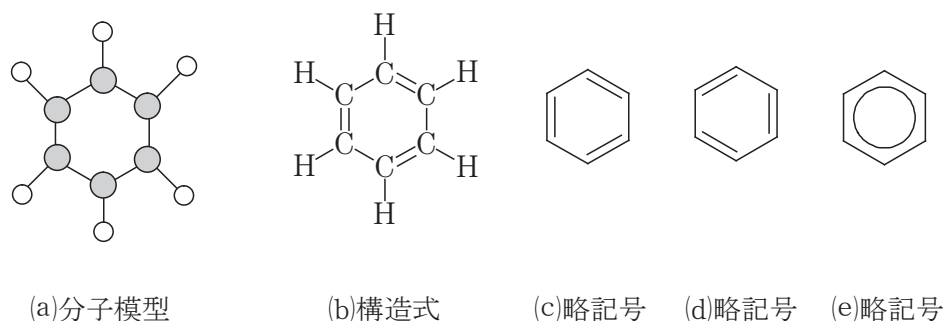


図 2 ベンゼンの構造と構造式

問 1 下線部 (i) について、ベンゼンに含まれている炭素と水素の質量比を**最も簡単な整数比**で求め、「炭素：水素」の形で答えよ。

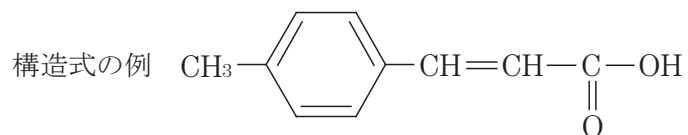
問 2 ベンゼン蒸気の密度 $[\text{g/L}]$ は、同温・同圧の空気の密度 $[\text{g/L}]$ の何倍か。**有効数字 2 桁**で求めよ。ただし、空気の組成は、窒素 N_2 が 80 %、酸素 O_2 が 20 %であるものとする。

問 3 ベンゼンの不飽和度を求めよ。

問 4 ベンゼンについて、最も適切な記述を一つ選び、ア～エの記号で答えよ。

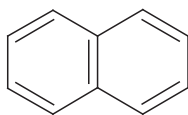
- ア ベンゼンは常温・常圧では液体であるので、水によく溶ける。
- イ ベンゼン分子は炭素を多く含むため、空気中では完全燃焼しやすい。
- ウ ベンゼン分子のもつ炭素原子間の結合は、自由に回転できる。
- エ ベンゼン分子では、付加反応のようなベンゼン環の構造が変わる反応は起こりにくい。

問5 ベンゼンが臭素と反応して一置換体を生じる反応の化学反応式を記せ。ただし、有機化合物は構造式の例を参考に表せ。



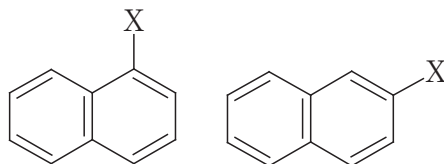
問6 2つ以上の環構造をもつ化合物において、隣り合ったベンゼン環の一辺のみを共有する化合物について考える。次の(1)~(3)に答えよ。

- (1) ナフタレン $C_{10}H_8$ はベンゼン環が2つつながった分子であり、その構造式は、次のように与えられる。ナフタレンもベンゼンと同様に、共鳴構造をもつ物質である。ここで与えた共鳴構造式以外の、ナフタレンの共鳴構造式を一つ示せ。



ナフタレン

- (2) ナフタレンの一置換体は、次の2種類である。ナフタレンの二置換体の置換基が同種であるとき、その異性体の数を答えよ。



ナフタレンの一置換体 (X は置換基を表す)

- (3) 隣り合ったベンゼン環が一辺のみを共有して4つつながった化合物の異性体の数を答えよ。

問7 次の文を読み、下の(1)、(2)に答えよ。

オリンピセンは、図3に示したような構造をもつ芳香族炭化水素である。2012年のロンドンオリンピック開催を祝して考案され、合成された。分子中の炭素原子のうち、1個だけがメチレン基 $-\text{CH}_2-$ になっているが、オリンピセンの構造異性体には、メチン基 $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}$ の存在するものもある。オリンピセンには、メチレン基、またはメチン基の存在する位置だけが異なる異性体が 種類存在する。

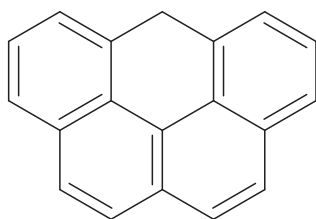


図3 オリンピセン

五輪マーク（オリンピックシンボル）を模した構造をしている。

- (1) オリンピセンの分子式を記せ。
- (2) 空欄 に当てはまる構造異性体の数を答えよ。

第3問

あとの問い(問1～4)に答えよ。必要ならば、次の値を用いよ。

原子量 : Ni=59, Cu=64, Ag=108, Pt=195, Au=197

金 Au, 銀 Ag, 銅 Cu はいずれも周期表の11族に位置する元素であり, 単体や合金の見た目の美しさから装飾品に利用されてきた。また, 導電性や加工性に優れていることから, 現代では電子デバイスや電子部品などのエレクトロニクス(電子工学)分野において, 電子基板の材料としても用いられている。

これらの金属の単体は常温・常圧のもと固体で存在しており, (i)結晶の単位格子はいずれも立方体で頂点と面の中央に原子が位置する 格子の構造をとっている。この格子のモデル図を次の図1に示す。

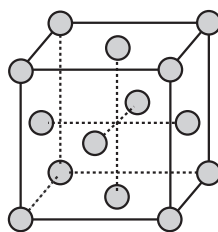


図1 Au, Ag, Cuの単位格子

これらの金属の需要が高まる一方で, 地下資源は枯渇してきている。その対策として, 廃棄された電子基板に含まれる金属を回収し再利用する取り組みがなされている。電子基板の碎片やその焼却灰に含まれる金属は, 適切な酸や塩基などの溶液で金属を溶かし出すことで回収される。例えば, 金, 銀, 銅はいずれも水素と比較して金属の が小さく, 単体は塩酸に溶解しないため, より (ii)酸化力のある酸が必要となる。

自然界では, 金属の が特に小さい金は単体として産出されるが, 銀や銅は酸素や硫黄などと結びついた化合物として産出されるため, (iii)単体の金属を得るには, 製錬とよばれる操作が行われる。

問1 文中の空欄 , に当てはまる語句を記せ。

問2 下線部(i)について, 次の(1), (2)に答えよ。

(1) 図1の単位格子中に含まれる金属原子の数を答えよ。

- (2) 金は延性・展性に優れた金属である。金の単体をたたいて薄く延ばし箔状にしたところ、底面が半径 R [m] の円、高さが h [m] の円柱とみなせる形状の金箔となった。円周率を π 、アボガドロ定数を N_A [mol]、Au の原子量を M 、金の単体格子の格子定数 (単体格子の一辺の長さ) を a [m] とするとき、この金箔の質量 [g] を R 、 h 、 π 、 N_A 、 M 、 a を用いて表せ。なお、金を薄く延ばしたことによって、原子間の結合距離や結晶の構造は変わらないものとする。

問3 下線部 (ii) について、次の文を読み、下の(1)~(5)に答えよ。

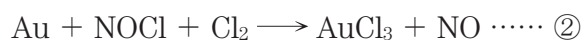
銀や銅の単体は酸化力のある濃硝酸 HNO_3 と反応して溶解し、二酸化窒素 NO_2 が発生するが、金の単体は濃硝酸とも反応しない。金の単体を溶解させるには、濃硝酸 HNO_3 と濃塩酸 HCl を 1 : 3 の体積比で混合させた とよばれる溶液を用いる。

- (1) 空欄 に当てはまる最も適切な語句を記せ。
- (2) 銅の単体が濃硝酸に溶解して二酸化窒素が発生する反応の化学反応式を記せ。
- (3) 金の単体が に溶解する過程は以下のように考えられる。

【反応1】 濃硝酸と濃塩酸を混合させると塩化ニトロシル NOCl と塩素 Cl_2 が発生する。



【反応2】 塩化ニトロシルと塩素が金を酸化して三塩化金 (III) AuCl_3 が生じる。



反応式①、②を参考にして、金の単体が に溶解する反応の化学反応式を記せ。

- (4) 三塩化金 (III) が溶解している水溶液から金の単体を回収するには、還元力をもつ試薬を加えればよい。加える試薬として最も適切なものを一つ選び、ア~エの記号で答えよ。

ア 酢酸 イ シュウ酸 ウ 硫酸 エ 次亜塩素酸

- (5) 金とは異なり，銀の単体は に溶けない。その理由を説明した次の文中の空欄 , に当てはまる語句や化学式を記せ。

銀は酸化されて銀イオンを生じるが，溶液中の イオンと反応することで生じる難溶性の化合物である が銀の表面を覆ってしまい，反応がそれ以上進行しなくなるため。

問4 下線部 (iii) について，次の文を読み，下の(1)~(3)に答えよ。

黄銅鉱などの鉱石から製錬によって得られる銅は粗銅とよばれ，さまざまな金属を不純物として含んでいる。粗銅からさらに純度が高い銅を得るためには電解精錬が必要である。銅の電解精錬は，粗銅板を , 純銅板を として，硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液を0.3~0.4 V程度の低電圧の下で電気分解することで行われる。以下に，銅の電解精錬の概略図(図2)を示す。なお，粗銅中には銅のほか，不純物としてニッケル，白金および金を含んでいたものとする。

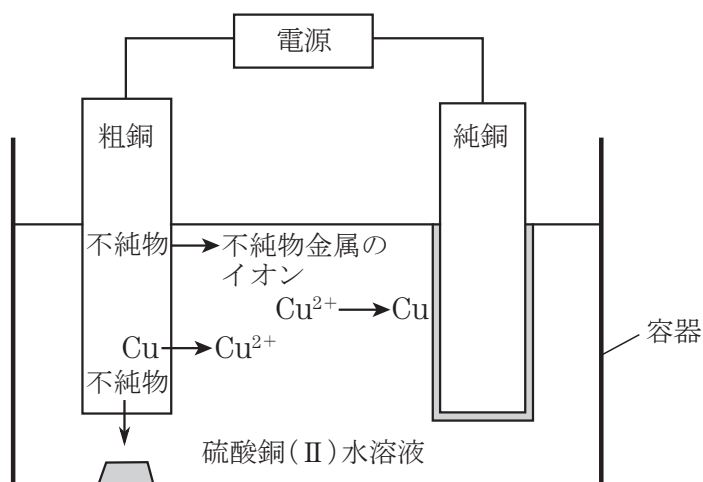


図2 銅の電解精錬

- (1) 空欄 , に当てはまる語句の組み合わせとして最も適切なものを一つ選び，ア~エの記号で答えよ。

	<input type="text" value="か"/>	<input type="text" value="き"/>
ア	正極	負極
イ	負極	正極
ウ	陽極	陰極
エ	陰極	陽極

- (2) 粗銅中に不純物として含まれる金属単体（ニッケル，白金，金）のうち，図2に示したように容器の底に沈殿するものをすべて選び，**元素記号**で記せ。
- (3) 実験室で，ニッケル，白金，金を不純物として含む粗銅板と純銅板を硫酸酸性の硫酸銅（Ⅱ）水溶液に入れて電気分解したところ，粗銅板の質量は 32.00 g 減少し，一方，純銅板の質量は 32.00 g 増加した。また，沈殿した不純物の質量は 0.10 g であった。この粗銅中に含まれる銅の質量パーセントはいくらか，**有効数字2桁**で求め，導出過程とともに答えよ。ただし，粗銅の組成は電気分解によっても変化しないものとする。また，ニッケルイオンの酸化数は+2のみであるとする。

第4問

あとの問い(問1～5)に答えよ。必要ならば、次の値を用いよ。

気体定数： $R=8.31\text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

$\log_{10}2=0.30$, $\log_{10}3=0.48$, $\log_{10}5=0.70$

問1 純物質の状態は温度と圧力で決定する。次の図1は、ある温度、ある圧力において二酸化炭素がどのような状態にあるかを示した図であり、状態図とよばれる。下の(1)～(3)に答えよ。

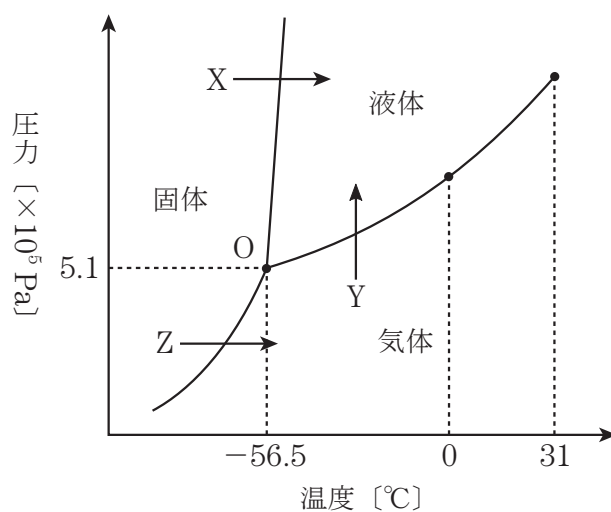


図1 二酸化炭素の状態図

- (1) 図1のX～Zの矢印で示された変化の名称をそれぞれ答えよ。
- (2) 圧力を自由に变化させることができるとき、液体の二酸化炭素をつくるために最低限必要な温度[$^{\circ}\text{C}$]を答えよ。
- (3) 図1の点Oのように3本の曲線が交わった点を三重点という。水の三重点における圧力は、二酸化炭素の三重点における圧力に比べてどのようになるか。最も適切なものを一つ選び、ア～ウの記号で答えよ。

ア 大きくなる イ 小さくなる ウ 変わらない

問2 熱化学方程式に関する次の文を読み、下の(1)、(2)に答えよ。

炭素(黒鉛) C が完全に燃焼し、気体の二酸化炭素 CO_2 になるとき、反応した炭素(黒鉛) 1 mol あたり 394 kJ の熱量を発生する。この反応を熱化学方程式で書くと次のようになる。なお、熱化学方程式とは、化学反応式の右辺に反応熱を記し、左辺と右辺とを等号で結んだ式である。また、(気) は物質の状態が気体であることを示している。



このように、熱を発生しながら進む反応を発熱反応といい、反応熱の符号は+で表す。反応物もつエネルギーの総和が生成物もつエネルギーの総和よりも大きい場合、そのエネルギーの差が熱として放出されるため発熱反応となる。一方で、炭素(黒鉛) C と水 H_2O が反応して気体の一酸化炭素 CO と水素 H_2 を発生する反応の熱化学方程式は、次のようになる。



このように、熱を吸収しながら進む反応を吸熱反応といい、反応熱の符号は-で表す。反応物もつエネルギーの総和が生成物もつエネルギーの総和よりも小さい場合、そのエネルギーの差が周囲から熱として吸収されるため吸熱反応となる。

また、反応熱は、次のようなエネルギー図を用いて表すことができる。

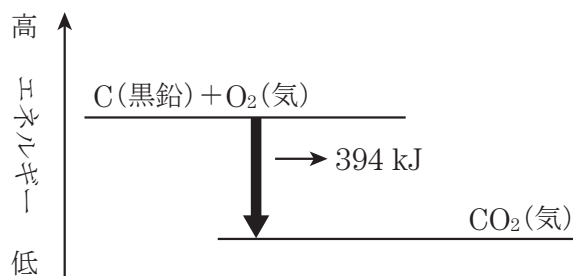


図2 (i) の反応のエネルギー図

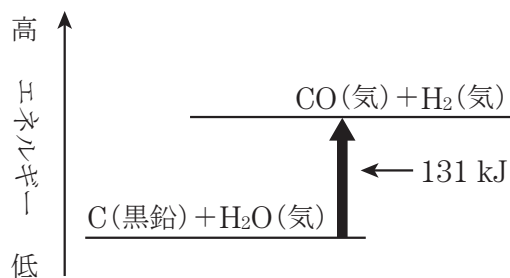


図3 (ii) の反応のエネルギー図

次の図4は炭素C、水素H、酸素Oからなる種々の状態のエネルギー図である。ただし、(固)、(液)はそれぞれ物質の状態が固体、液体であることを示している。

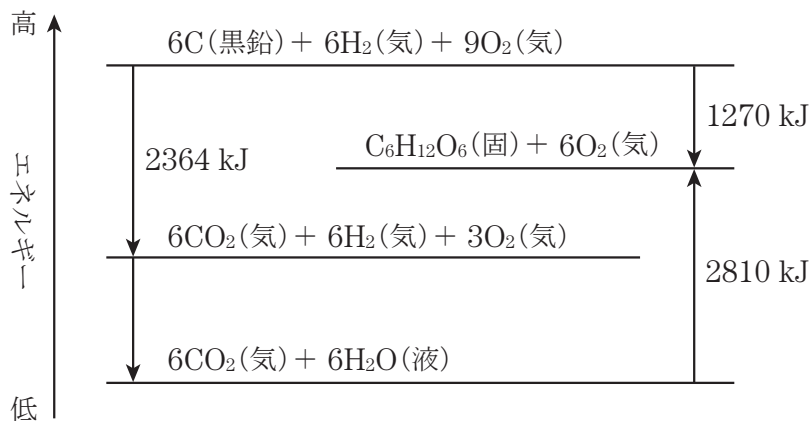


図4 C, H, O からなる種々の状態のエネルギー図

(1) 植物は光を吸収して、二酸化炭素 CO_2 と水 H_2O から、固体のグルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ を合成することができ、その過程で気体の酸素 O_2 を放出する。気体の CO_2 と液体の H_2O から 1 mol の固体のグルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ が生成する反応の熱化学方程式を記せ。

(2) 水素 H_2 の燃焼熱 $[\text{kJ/mol}]$ を求めよ。

問3 熱力学第一法則に関する次の文を読み、下の問いに答えよ。

内部エネルギー U とは、系のもつ全エネルギーの総和である。系とは、観察者が考察の対象として注目している部分であり、たとえば、ある容器の中に存在する気体の反応に注目するとき、その気体を系と考える。特に、系と系の外部の間でエネルギーのやりとりはできるが、物質が移動できない系のことを閉じた系とよぶ。閉じた系の内部エネルギー U は、系の外部との間で熱量 Q (気体が熱量を吸収するときを正とする) や仕事 W (気体が仕事をされて、圧縮されるときを正とする) のやり取りによって変化し、内部エネルギーの変化量 ΔU は次のように表される。この関係を、熱力学第一法則という。なお、 Δ (デルタ) の記号を付したものは変化量を表す。

$$\Delta U = Q + W \quad \Delta U: \text{内部エネルギーの変化量}$$

Q : 気体が吸収する熱量

W : 気体がされた仕事

また、理想気体においては内部エネルギーは、熱運動による分子の運動エネルギーの総和といふことができ、温度が高くなるほど理想気体の内部エネルギーは増加する。

いま、閉じた系にある一定量の理想気体の体積 V と圧力 P を、次の図のように $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ と変化させる。なお、 $B \rightarrow C$ の変化は等温変化である。

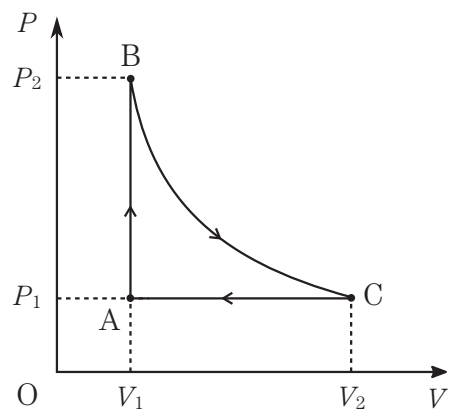


図5 $P-V$ 図

$B \rightarrow C$ の過程において、内部エネルギーの変化量 ΔU 、気体がされた仕事 W 、気体が吸収した熱量 Q はどのようなになるか。最も適切なものをそれぞれ一つずつ選び、ア～ウの記号で答えよ。

ア 正 イ 負 ウ 0

問4 エンタルピーに関する次の文を読み、下の(1)~(4)に答えよ。

一定圧力のもとで、ある系が外部に対して行った仕事 W は圧力 P 、体積の変化量 ΔV を用いて、 $W = -P\Delta V$ のように表されるため、内部エネルギー U は次のように表される。

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

●エンタルピー

反応熱には、燃焼熱、中和熱、溶解熱、生成熱など、いろいろな種類があるが、それぞれの反応物と生成物にはエンタルピーとよばれる量が存在し、反応熱はエンタルピーの変化量とみなすことができる。エンタルピー H は、系のもつ内部エネルギー U 、圧力と体積による仕事 PV の和であり、次の式のように表すことができる。

$$H = U + PV$$

問2の熱化学方程式 (i), (ii) の反応をエンタルピーの変化量 ΔH を用いて記述すると次のようになる。



エンタルピーの変化量 ΔH は系が失った (得た) エネルギーを意味し、反応熱は系から発生した (吸収した) エネルギーを意味するため、エンタルピーの変化量 ΔH と反応熱は符号が逆になることに注意が必要である。なお、前出のエネルギー図の縦軸はエンタルピー H である。

- (1) ガムなどに甘味料として用いられているキシリトール $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ は冷涼感があり、水に可溶である。キシリトールの水への溶解によるエンタルピーの変化量 ΔH の符号を答えよ。
なお、エンタルピーの変化がない場合は、0 と記入せよ。

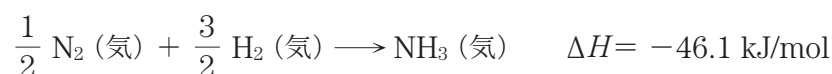
- (2) 一般に、ある系の状態がごく微小な変化をするとき、次の関係が成り立つ。

$$H + \Delta H = (U + \Delta U) + (P + \Delta P)(V + \Delta V)$$

ここで、定圧条件下において、ある系の状態がごく微小な変化をするときの、エンタルピーの変化量 ΔH に関する記述として最も適切なものを一つ選び、ア～オの記号で答えよ。ただし、微小量どうしの積は無視できるものとする。

- ア エンタルピーは変化しない。
イ エンタルピーの変化量 ΔH は、内部エネルギーの変化量 ΔU に等しい。
ウ エンタルピーの変化量 ΔH は、系に与えられた熱量 Q に等しい。
エ エンタルピーの変化量 ΔH は、体積の変化量 ΔV に等しい。
オ エンタルピーの変化量 ΔH は、外部にした仕事 $-P\Delta V$ に等しい。
- (3) 1 mol のイオン結晶を、それを構成する気体状態のイオンに解離するのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。次の(a)～(e)のエンタルピーの変化量 ΔH を用いて、塩化ナトリウム NaCl の格子エネルギー [kJ/mol] を **小数点以下は四捨五入** して整数値で求めよ。なお、格子エネルギーを求める際には、エネルギー図を用いるとよい。
- (a) 固体の Na と気体の Cl_2 から NaCl 結晶 1 mol ができるときのエンタルピーの変化量 ΔH は、 -410 kJ/mol
(b) 気体の Na が 1 価の陽イオンになるときのエンタルピーの変化量 ΔH は、 498 kJ/mol
(c) 気体の Cl が 1 価の陰イオンになるときのエンタルピーの変化量 ΔH は、 -356 kJ/mol
(d) 固体の Na が昇華して、単原子分子である気体の Na に変化するときのエンタルピーの変化量 ΔH は、 109 kJ/mol
(e) 気体の Cl_2 を個々の気体の原子に分解するときのエンタルピーの変化量 ΔH は、 243 kJ/mol

- (4) 次の式で表されるアンモニアの生成反応について、定圧下で 25°C のもと、窒素と水素から 1 mol のアンモニアが生成するときの内部エネルギーの変化量 [kJ] を **有効数字 3 桁** で求めよ。ただし、気体の圧力 P 、体積 V 、物質質量 n 、気体定数 R 、絶対温度 T の間には、 $PV=nRT$ が成立している。また、ここでは、反応前後の物質質量の変化にともなう体積の変化があることに注意せよ。



問5 エントロピーに関する次の文を読み、下の(1)、(2)に答えよ。

この世界には自然に起こる現象もあれば、自然には起こらない現象もある。気体は使える空間いっぱい膨張して広がり、熱い物体は周囲の温度にまで冷える。このように自然に進む変化を自発的な変化という。

系のエンタルピーが減少する反応 ($\Delta H < 0$)、つまり発熱反応の多くは、自発的に進む変化であるが、反応が自発的に進むか否かはエンタルピーの増減のみでは説明できない。そこで、エントロピーについて考える。

●エントロピー

ある気体に熱量を加えると、気体分子の運動が徐々に活発になり、最終的にその気体を含む系全体の温度が上昇する。このとき、単位温度あたりに加えられた熱量をエントロピーという。系の温度が一定とみなせるとき、温度を T 、与えた熱量の変化量を ΔQ とすると、エントロピーの変化量 ΔS は、次の式で与えられる。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

エントロピーはその系の気体分子の「乱雑さ」を表す指標として知られている。また、ある系と系の外部の全エントロピー S_{tot} は自発的な変化によって増加することがわかっている。

また、ある系において自発的な変化であるか否かの判定基準として次の式で表されるギブズエネルギー G を導入する。なお、 H はエンタルピー、 T は絶対温度、 S はエントロピーである。

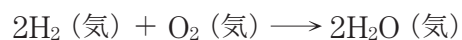
$$G = H - TS$$

標準状態 (1 bar (= 1.0×10^5 Pa)) における、ある温度での反応について考えるとギブズエネルギーの変化量 ΔG_r は次のように表される。

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$$

系の自発的な変化は、ギブズエネルギー G の減少する方向に進む ($\Delta G < 0$)。なお、 ΔH_r は生成物と反応物の標準生成エンタルピー ΔH_f の差であり標準反応エンタルピーとよぶ。標準生成エンタルピー ΔH_f とは、ある物質 1 mol が、その物質を構成する元素の単体から生成する反応のエンタルピーである。一方で、標準状態における物質 1 mol あたりのエントロピーを標準モルエントロピーとよび、 S_m で表す。ある反応の標準反応エントロピー ΔS_r は、生成物と反応物の標準モルエントロピー S_m の差で求められる。

たとえば、次の反応の標準反応エンタルピー ΔH_r と標準反応エントロピー ΔS_r は下の式で表される。



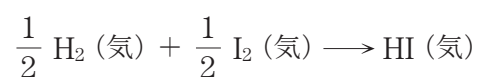
$$\Delta H_r = 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \{2\Delta H_f(\text{H}_2) + \Delta H_f(\text{O}_2)\}$$

$$\Delta S_r = 2S_m(\text{H}_2\text{O}) - \{2S_m(\text{H}_2) + S_m(\text{O}_2)\}$$

標準状態において、ある物質が成分元素の単体から生成する反応のギブズエネルギーである、標準反応ギブズエネルギー ΔG_r を定義することができる。そして、標準反応ギブズエネルギー ΔG_r は反応の平衡定数 K を用いて次のように表されることが知られている。なお、 R は気体定数である。

$$-\Delta G_r = 2.303RT \log_{10}K$$

ここで、密閉された容器の中で、1 bar の水素 H_2 とヨウ素 I_2 を同じ物質質量だけ反応させると、ヨウ化水素が生成した。この反応は、次式で表される。



また、水素 H_2 、ヨウ素 I_2 、ヨウ化水素 HI の 298 K における標準生成エンタルピー ΔH_f と標準モルエントロピー S_m を次の表に示した。

表 298K における標準生成エンタルピーと標準モルエントロピー

	ΔH_f [kJ/mol]	S_m [kJ/K·mol]
H_2	0	0.131
I_2	62.4	0.261
HI	26.5	0.206

- (1) 298 K において、この反応は自発的に進行するか進行しないか、解答欄のいずれかに○をし、理由も答えよ。
- (2) 平衡状態における反応率(反応した水素 H_2 またはヨウ素 I_2 の割合)が 0.8 となるときの温度 [K] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、現実には、 ΔH_r と ΔS_r は温度に依存するが、本間においてはその影響を無視できるものとする。

