

〔 I 〕 次の問(i)~(iii)に答えなさい。

- (i) 次の文の , (\quad) および $\{ \quad \}$ に入れるのに最も適当なものを, それぞれ a群 , (\quad) b群 および $\{ \quad \}$ c群 から選び, その記号をマークしなさい。また, $[\quad (8)]$ には文字式を, $\langle \quad (9) \rangle$ には必要なら四捨五入して有効数字2桁の数値を, それぞれ解答欄に記入しなさい。

金属元素の単体の多くは, 図1の(a), (b), (c)に示す結晶構造のいずれかをとる。(a)は (1) , (b)は (2) , (c)は (3) とよばれる。これらのうち, 同じ大きさの原子を最も密に詰め込んだ構造は $(\quad (4))$ である。

これらの構造における原子の配位数について考える。(b)の構造での原子の配位数は, 図から読み取ることができ, $\{ \quad (5) \}$ である。次に, (a)の構造での原子Aの配位数を考える。(a)で記号を付した原子のうち, 原子Aに最も近い距離に位置する原子をすべて挙げると (6) である。(a)に示されているのは単位格子, すなわち結晶格子の最小の繰り返し単位であり, 結晶中で原子Aに最も近い距離に位置する原子は (6) 以外にも存在する。したがって, 原子Aの配位数は $\{ \quad (7) \}$ である。

図1(b)の構造をとる金属元素の単体の結晶について考える。この結晶の単位格子の1辺の長さが L [cm] であるとき, 単位格子の体積は L を用いて表すことができる。また, この金属元素の原子量が M であり, アボガドロ定数を N_A [/mol] とすると, この単位格子の質量は M と N_A を用いて表すことができる。したがって, この結晶の密度は $[\quad (8)]$ [g/cm³] と表すことができる。

アルミニウムと銅は, いずれも(a)の構造をとる。アルミニウム結晶の密度は 2.7 g/cm^3 , 銅結晶の密度は 9.0 g/cm^3 である。これらの密度の値から, アルミニウムの原子量を 27, 銅の原子量を 64 としたとき, 銅結晶の単位格子の体積はアルミニウム結晶のその $\langle \quad (9) \rangle$ 倍であることがわかる。このことから, 原子半径はアルミニウムより銅の方が $(\quad (10))$ ことがわかる。

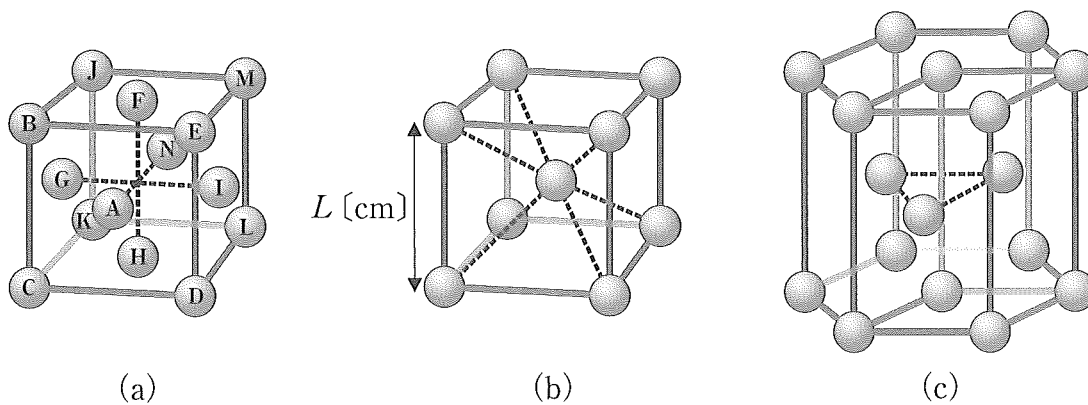


図 1

a 群

- (ア) 体心立方格子 (イ) 面心立方格子 (ウ) 六方最密構造
- (エ) B, C, D, E
- (オ) F, G, H, I, N
- (カ) B, C, D, E, F, G, H, I
- (キ) B, C, D, E, F, G, H, I, N

(b 群)

- (ア) 体心立方格子と面心立方格子
- (イ) 体心立方格子と六方最密構造
- (ウ) 面心立方格子と六方最密構造
- (エ) 体心立方格子と面心立方格子と六方最密構造
- (オ) 大きい
- (カ) 小さい

{ c 群 }

- (ア) 4 (イ) 5 (ウ) 6 (エ) 8
- (オ) 10 (カ) 12

- (ii) 次の文の に入れるのに最も適当なものを **解答群** から選び、その記号をマークしなさい。また、 (\quad) には最も適当なイオン式を、 $\{ (8) \}$ には単位を、 $[(9)]$ には必要なら四捨五入して有効数字2桁の数値を、それぞれ解答欄に記入しなさい。

5種類の水溶液 A, B, C, D, E には、それぞれ異なった金属イオンが1種類含まれている。含まれる金属イオンは、ナトリウムイオン Na^+ 、アルミニウムイオン Al^{3+} 、銅(II)イオン Cu^{2+} 、亜鉛イオン Zn^{2+} 、銀イオン Ag^+ のうちのいずれかである。これらの水溶液を用いて、下記の実験1～5を行った。

実験1 : A, B, C, D, E をそれぞれ別の試験管に取り、希塩酸を加えると、A を入れた試験管のみに白色沈殿が生じた。この白色沈殿は熱水には溶けず、アンモニア水には溶けた。この結果より、A には (1) が含まれていることがわかった。

実験2 : 新たに B, C, D, E をそれぞれ別の試験管に取り、希塩酸を加えて酸性にしたのち、硫化水素 H_2S を通じると、B を入れた試験管のみ黒色沈殿を生じた。この黒色沈殿をろ過して分離し、黒色沈殿を硝酸中で加熱した。この硝酸溶液に過剰のアンモニア水を加えたところ、深青色の溶液 となった。この結果より、B には (2) が含まれていることがわかった。

実験3 : 新たに C, D, E の水溶液をそれぞれ別の試験管に取り、過剰のアンモニア水を加えたところ、C を入れた試験管のみ白色沈殿が生じた。この白色沈殿をろ過して分離し、水酸化ナトリウム水溶液を加えると、白色沈殿はすべて溶解し、無色の溶液 となった。この結果より、C には (3) が含まれていることがわかった。

実験4 : 新たに D, E の水溶液をそれぞれ別の試験管に取り、アンモニア水を加えて塩基性にしたのち、 H_2S を通じると、D を入れた試験管のみ白色沈殿 X が生じた。この結果より、D には (4) が含まれていることがわかった。

実験5：Eの炎色反応を調べたところ、黄色の炎色を示した。この結果より、

Eには (5) が含まれていることがわかった。

下線部(a)の溶液には錯イオンとして (6) が生成しており、下線部(b)の溶液には錯イオンとして (7) が生成している。

25℃で下線部(c)の白色沈殿 X を水に溶かし飽和溶液としたとき、その濃度は 1.3×10^{-12} mol/L であった。白色沈殿 X の溶解度積 K_{sp} の単位は $\{ (8) \}$ であり、この温度では $K_{sp} = [(9)] \{ (8) \}$ と計算される。

解答群

- | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| (ア) Na^+ | (イ) Al^{3+} | (ウ) Cu^{2+} |
| (エ) Zn^{2+} | (オ) Ag^+ | |

(iii) 次の文の (1) には化学式を, $((2))$ には化学反応式を, $\{ \quad \}$ には有効数字2桁の数値を, それぞれ解答欄に記入しなさい。なお, 呼気を吹き込んでも水溶液の体積は変化しないものとし, 二酸化炭素の 35℃ におけるモル体積は 25 L/mol とする。

35℃ において, モル濃度 0.10 mol/L の水酸化バリウム水溶液 100 mL に水を加えて 500 mL とし, その中にヒトの呼気 3.0 L をゆっくりと吹き込んだところ, 呼気中の二酸化炭素はすべて反応し (1) の白色沈殿が生じた。ろ過によりこの液中の沈殿を除き, 得られた溶液から 50 mL を取り出し 0.10 mol/L 塩酸で中和滴定すると, ①式の反応により塩の水溶液が生じた。



中和に要した 0.10 mol/L 塩酸の量が 8.0 mL であったとき, 吹き込んだ呼気中の二酸化炭素の物質量は $\{ (3) \}$ mol である。また, ②式を用いてこの呼気中の二酸化炭素濃度を計算すると, 体積パーセント濃度で $\{ (4) \}$ % である。

$$\text{二酸化炭素の体積パーセント濃度 [\%]} = \frac{\text{二酸化炭素の体積}}{\text{呼気の体積}} \times 100 \quad \dots \text{②}$$

〔Ⅱ〕 次の問(i)~(iii)に答えなさい。

- (i) 次の文の および に入れるのに最も適当なものを、それぞれ a群 および b群 から選び、その記号をマークしなさい。ただし、同じ記号を繰り返し用いてもよい。また、 には必要なら四捨五入して有効数字2桁の数値を、解答欄に記入しなさい。ただし、気体はすべて理想気体とし、水の蒸気圧は無視できるものとする。なお、原子量は $N = 14$ 、 $O = 16$ とする。

窒素 N_2 と酸素 O_2 など溶媒と反応せず、溶媒に溶けにくい気体では、温度一定のもとで一定量の溶媒に溶解した気体の物質量は、その気体の圧力(混合気体の場合は分圧)に比例する。これを (1) の法則という。たとえば、気体の圧力 P において溶解した気体の物質量を n 、溶解した気体の体積を V とすると、圧力 $2P$ のもとで溶解した気体の物質量は (2) となり、溶解した気体の体積は圧力 $2P$ のもとでは (3) と表すことができる。

気体が接する液体の表面に熱運動している気体分子が衝突するとき、気体分子は一定の力で液体の表面を押し、気体の圧力は、単位面積あたりに働くこの力を表している。気体の圧力が高いとき、一定時間に液体の表面に衝突する分子の数は、気体の圧力が低いときと比較して、 (4) 。したがって、圧力が高い方が、液体に飛び込む気体分子の数は (5) 。その結果、気体の圧力が高いほど、気体は溶媒によく溶ける。

また、温度が低いほど、気体は溶媒によく溶ける。これは、温度が低い方が、溶液中の分子の熱運動が (6) ので、溶液中から飛び出す気体分子が少なくなるからである。

表1を 20°C と 40°C における N_2 と O_2 の水に対する溶解度とする。これらの溶解度は、水に接している気体の分圧が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、水 1.0 L に溶解した気体の物質量 [mol] を示す。空気が 20°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水 1.0 L に接し

ているとき、空気の組成(体積割合)を N_2 80%, O_2 20% とした場合、(1) の法則より、水に溶解した N_2 の物質量は $\left\{ (7) \right\}$ mol, O_2 の物質量は $\left\{ (8) \right\}$ mol と求められる。そののち、空気の圧力を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ちながら、この水を 40°C に加熱したとき、溶けきれずに水から出てくる N_2 と O_2 の質量は合わせて $\left\{ (9) \right\}$ g と計算される。

表 1

温度	水に対する気体の溶解度	
	N_2	O_2
20°C	$7.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$
40°C	$5.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

a 群

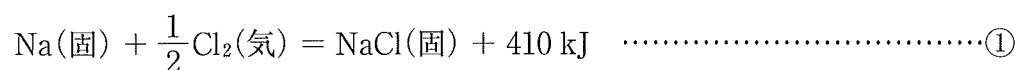
- | | | |
|----------|-------------|----------|
| (ア) ラウール | (イ) ヘンリー | (ウ) 化学平衡 |
| (エ) シャルル | (オ) ファントホッフ | (カ) 多い |
| (キ) 少ない | (ク) 変わらない | |

(b 群)

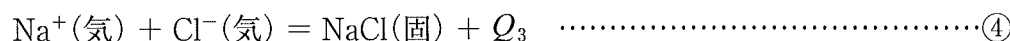
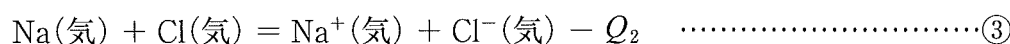
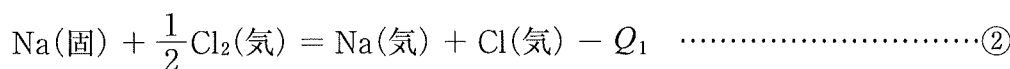
- | | | |
|-------------------|-------------|-----------|
| (ア) 激しい | (イ) 抑えられている | (ウ) 変わらない |
| (エ) $\frac{n}{2}$ | (オ) n | (カ) $2n$ |
| (キ) $\frac{V}{2}$ | (ク) V | (ケ) $2V$ |

- (ii) 次の文の に入れるのに最も適当なものを から選び、その記号をマークしなさい。また、 $\left((2) \right)$ には最も適当な語句を、 $\left\{ (7) \right\}$ には必要なら四捨五入して有効数字3桁の数値を、それぞれ解答欄に記入しなさい。

化合物 1 mol が、その成分元素の単体から生じるときの反応熱は、特に (1) と呼ばれる。たとえば、1 mol の NaCl(固)が単体の Na(固)と Cl₂(気)から生じるときには、①式に示されるように 410 kJ の発熱をともなう。



化学変化にともなって発生または吸収される熱量は、変化のはじめと終わりの状態だけによって決まり、その途中における変化の経路には関係しない。これを $\left((2) \right)$ の法則という。上記の①式の熱化学方程式を下に示す②、③、④式の熱化学方程式に分けて考えてみる。



これらの熱化学方程式における熱の出入りについて考えると、②式における熱量 Q_1 は、Na(固)がNa(気)になるときに必要な (3) (108 kJ/mol)と、Cl₂(気)が分解してCl(気)になるときに必要な Cl-Cl の (4) (1 mol の Cl₂につき 239 kJ)から計算できる。また、③式における熱量 Q_2 は、Na(気)がNa⁺(気)になるときに必要な (5) (495 kJ/mol)と、Cl(気)がCl⁻(気)になるときに放出されるエネルギー、すなわち (6) を用いて計算できる。④式は気体状のNa⁺とCl⁻とが結合してNaCl結晶を形成する熱化学方程式を表しており、このとき放出されるエネルギー Q_3 の値は 770 kJ であり、1 mol のNaCl(固)をNa⁺(気)とCl⁻(気)にまでばらばらにするために必要なエネルギーである格子エネルギーの値に等しい。

上記の $\left((2) \right)$ の法則を適用すると、①式における熱量は、②、③、④式

で出入りする熱量の総和に等しいとおくことができる。このことから、 $\text{Cl}(\text{気})$ が $\text{Cl}^-(\text{気})$ に変化するときが発生する熱量であるClの (6) は、
 $\left\{ (7) \right\}$ kJ/mol と計算される。

解答群

- | | | |
|---------------|--------------|-------------|
| (ア) 燃焼熱 | (イ) 溶解熱 | (ウ) 生成熱 |
| (エ) 蒸発熱 | (オ) 昇華熱 | (カ) 融解熱 |
| (キ) 電気陰性度 | (ク) 電子親和力 | |
| (ケ) イオン化エネルギー | (コ) 活性化エネルギー | (サ) 結合エネルギー |

- (iii) 次の文の および (3) に入れるのに最も適当なものを、それぞれ a 群 および (b 群) から選び、その記号をマークしなさい。また、
 { (4) } には化学反応式の右辺を、 [] には必要なら四捨五入して有効数字 2 桁の数値を、それぞれ解答欄に記入しなさい。なお、気体はすべて理想気体とし、容器の接続部の体積は無視できるものとする。

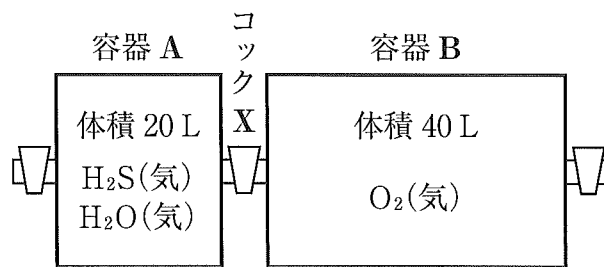
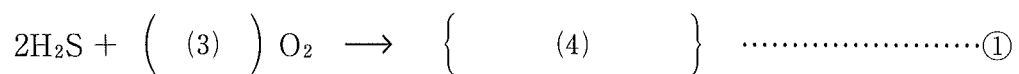


図 1

図 1 に示すように、体積 20 L の容器 A と体積 40 L の容器 B が開閉可能なコック X で接続されている。コック X を閉めた状態で、温度 400 K において容器 A に 0.20 mol の水蒸気 H₂O と 0.40 mol の硫化水素 H₂S からなる混合気体を入れて密閉した。このときの容器 A の混合気体の全圧は P [Pa] であった。

ここで、H₂S を酸素 O₂ により完全に燃焼させ二酸化硫黄 SO₂ にする①式の反応を考える。ただし、水蒸気と SO₂ は反応しない。このとき、H₂S の S の酸化数は (1) であり、SO₂ の S の酸化数は (2) である。



①式で表される化学反応式にしたがい、容器 A の H₂S の完全燃焼に対して過不足なく必要な O₂ の物質量は [(5)] mol と計算される。

次に、以下の燃焼実験を行った。 [(5)] mol の O₂ を容器 B に入れて密閉したのちに温度を 400 K にすると、容器 B 内の圧力は P の [(6)] 倍になった。続いて、接続部のコック X を開けて両方の容器内の混合気体を均一にしたのちに着火し、①式の反応を完了させた。反応後に温度を 400 K に戻したとき、コック X が開いた容器全体の混合気体の全圧は P の [(7)] 倍になった。

a 群

(ア) -5 (イ) -4 (ウ) -3 (エ) -2 (オ) -1
(カ) 0 (キ) +1 (ク) +2 (ケ) +3 (コ) +4
(サ) +5

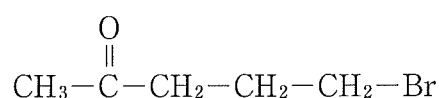
(b 群)

(ア) 2 (イ) 3 (ウ) 4 (エ) 5 (オ) 6
(カ) 7

〔Ⅲ〕 次の問(i)~(iii)に答えなさい。

- (i) 次の文の および (2) に入れるのに最も適当なものを、それぞれ および $(b群)$ から選び、その記号をマークしなさい。また、 $\{(3)\}$ には分子式を、 $[\quad]$ には下記の記入例にならって構造式を、それぞれ解答欄に記入しなさい。なお、原子量は $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$ とし、構造式は鏡像異性体を区別して書く必要はない。

構造式の記入例



酢酸は弱酸であり、他の弱酸として知られているフェノールや炭酸と比べると、酸性の強さの順は となる。また、同じ物質量の酢酸と (2) を溶かした水溶液は、緩衝作用を示す。

化合物 A は分子量 200 以下であり、炭素、水素、酸素のみからなるカルボン酸である。5.1 mg の A を酸素気流中で完全燃焼させると、二酸化炭素が 11 mg、水が 4.5 mg 生じる。このことから、A の分子式は $\{(3)\}$ とわかる。A の炭素原子に結合している水素原子 1 個を塩素原子 1 個で置換してできる生成物は、1 種類のみである。このことから A の構造式は $[(4)]$ である。次に、A の構造異性体のうちエステル B、C について考えよう。B は不斉炭素原子をもつ。このことから B の構造式は $[(5)]$ である。5.1 g の C を完全に加水分解すると、2.3 g のアルコール D と 3.7 g のカルボン酸 E が得られる。このことから C の構造式は $[(6)]$ である。

a 群

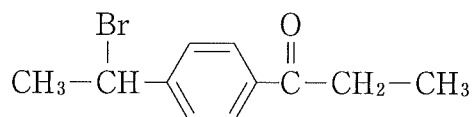
- (ア) フェノール > 炭酸 > 酢酸 (イ) フェノール > 酢酸 > 炭酸
(ウ) 炭酸 > フェノール > 酢酸 (エ) 炭酸 > 酢酸 > フェノール
(オ) 酢酸 > フェノール > 炭酸 (カ) 酢酸 > 炭酸 > フェノール

(b 群)

- (ア) 塩化アンモニウム (イ) 塩化ナトリウム (ウ) 塩酸
(エ) 酢酸ナトリウム (オ) 水酸化ナトリウム

- (ii) 次の文の および () に入れるのに最も適当なものを、それぞれ a群 および (b群) から選び、その記号をマークしなさい。また、{ (6) } には記入例にならって構造式を、[(7)] には整数値を、それぞれ解答欄に記入しなさい。なお、原子量は H=1, C=12, O=16 とする。

構造式の記入例



フェノールは、常温では無色の結晶で潮解性がある。フェノールのベンゼン環の水素原子の置換反応は、ベンゼンと比べて (1) 。フェノールのニトロ化を行なうと最終的にピクリン酸が得られる。このように、フェノールの置換反応は (2) では起こりにくい。

フェノールは、クロロベンゼンを ((3)) 方法により得られるが、工業的にはクメン法により製造されている。

フェノールのベンゼン環の (4) の水素原子がカルボキシ基に置換された化合物は、サリチル酸である。サリチル酸は、フェノールと水酸化ナトリウム水溶液から得られるナトリウムフェノキシドを ((5)) 方法で合成される。サリチル酸と無水酢酸の混合物に濃硫酸を加えて反応させると、医薬品の成分となる A とともに酢酸が得られる。A の構造式は { (6) } である。サリチル酸 5.52 g から A が 6.48 g 得られたとすると、このときの収率は [(7)] % と計算される。なお、A の収率 [%] は①式によって計算することができる。

$$\text{収率} [\%] = \frac{\text{実際に得られた A の質量} [\text{g}]}{\text{理論的に得られる A の質量} [\text{g}]} \times 100 \dots\dots\dots \text{①}$$

a 群

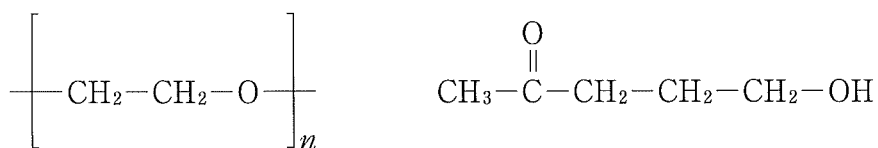
- (ア) 起こりやすい (イ) 起こりにくい (ウ) *o*- (オルト) 位
(エ) *m*- (メタ) 位 (オ) *p*- (パラ) 位

(b 群)

- (ア) 濃硫酸とともに加熱する
(イ) 酸化バナジウム(V)を触媒として酸化する
(ウ) 白金を触媒として高圧下で水素と反応させる
(エ) 酸を触媒としてホルムアルデヒドと加熱する
(オ) 高温・高圧下で二酸化炭素と反応させた後, 酸を作用させる
(カ) 高温・高圧下で水酸化ナトリウム水溶液と反応させた後, 酸を作用させる

- (iii) 次の文の に入れるのに最も適当なものを、 解答群 から選び、その記号をマークしなさい。また、 には記入例にならって構造式を、 (8) には整数値を、それぞれ解答欄に記入しなさい。なお、原子量は $H = 1$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$ とする。

構造式の記入例



縮合重合によって得られる高分子には、ポリエステルやポリアミドがある。ポリエステルは、分子中に多数のエステル結合をもつ重合体である。たとえば、二価の芳香族カルボン酸である (1) と二価のアルコールである (2) とを縮合重合させると衣料品やペットボトルの原料である PET が得られ、その構造は (3) である。 (1) の構造異性体のうち二価の芳香族カルボン酸は、2種類存在する。その一つである (4) を加熱すると分子内で脱水反応がおこる。

また、ポリアミドは、分子中に多数のアミド結合をもつ重合体である。ポリアミドは、ナイロン6やナイロン66に代表されるように絹に似た繊維として広く用いられている。ナイロン6は、わが国で開発された合成繊維であり、構造式 (5) で表される化合物の開環重合によって得られる。また、ナイロン66は、二価のカルボン酸である (6) とヘキサメチレンジアミンの縮合重合により得られる。このとき、ナイロン66とともに (7) が生成する。ナイロン66の平均分子量が 4.52×10^4 である場合、その重合度は、 (8) であると計算される。なお、末端の構造は無視できるものとする。

解答群

- | | | |
|-----------|------------|-----------------|
| (ア) アジピン酸 | (イ) イソフタル酸 | (ウ) 1,2-エタンジオール |
| (エ) 塩化水素 | (オ) グリセリン | (カ) グルコース |
| (キ) 水素 | (ク) テレフタル酸 | (ケ) ビニルアルコール |
| (コ) フタル酸 | (サ) フマル酸 | (シ) 水 |

(以上)