

化 学

(解答番号 ~)

必要があれば、原子量は次の値を使うこと。

H 1.0

C 12

N 14

O 16

Na 23

Ar 40

気体は、実在気体とことわりがない限り、理想気体として扱うものとする。

第1問 次の問い(問1~5)に答えよ。(配点 20)

問1 次の記述(I・II)の両方に当てはまるものを、後の①~⑥のうちから一つ選べ。

I 電気伝導性が高い結晶

II 分子間力がはたらいている結晶

① ヨウ素 I₂

② 黒鉛 C

③ 銀 Ag

④ リチウム Li

⑤ 塩化ナトリウム NaCl

問2 図1はNaCl型(塩化ナトリウム型)の結晶の単位格子である。一つのイオンに隣り合って結合している異符号のイオンの数を配位数といい、図1の陰イオン(○)の配位数は6である。塩化ナトリウム型の陽イオン(●)の配位数として最も適当な数字を、後の①～⑤のうちから一つ選べ。

2

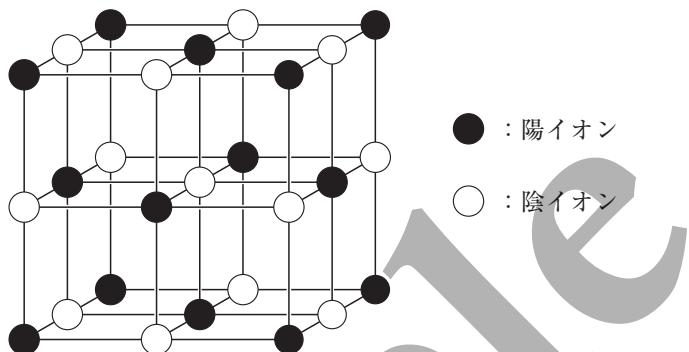


図1 塩化ナトリウム型の単位格子

① 2

② 4

③ 6

④ 8

⑤ 12

問3 4種類の気体が、それぞれ表1に示す圧力と絶対温度で存在するとき、密度(g/L)が最も大きなものはどれか。後の①～④のうちから一つ選べ。

3

表1 気体の圧力・温度

| 気 体 | 圧 力 (Pa) | 絶対温度(K) |
|-------|-------------------|---------|
| 水 素 | 1.0×10^5 | 300 |
| 二酸化炭素 | 1.0×10^5 | 450 |
| メタン | 5.0×10^5 | 450 |
| アルゴン | 2.0×10^5 | 600 |

① 水 素

② 二酸化炭素

③ メタン

④ アルゴン

問4 27℃において、図2のように耐圧容器AにU字管が接続された容器がある。

U字管には水銀が入っており、AとU字管の間にコックがついている。はじめ、コックを開いた状態で容器Aには水素H₂と酸素O₂の混合気体が封入してあり、U字管のもう一方の先端は真空状態で、水銀面の高さの差は760 mmであった。次に、コックを閉じ、着火装置を作動させたところ、A内に水滴が観察された。再びコックを開くと、水銀面の高さの差は331 mmになった。はじめに封入されていた混合気体中のH₂とO₂の物質量比(H₂:O₂)はいくらか。最も適当なものを、後の①～⑤のうちから一つ選べ。ただし、27℃における水の飽和蒸気圧は27 mmHgで、水銀の飽和蒸気圧は無視できるものとする。また、コックから水銀面までの気体の体積、および生成した水滴の体積は無視でき、気体は液体に溶けないものとする。

4

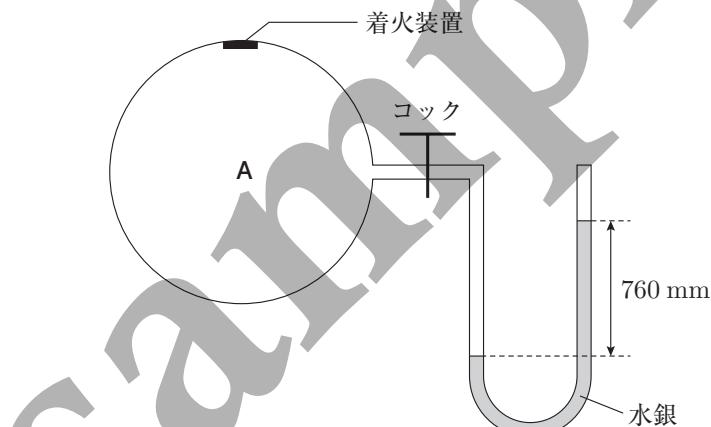


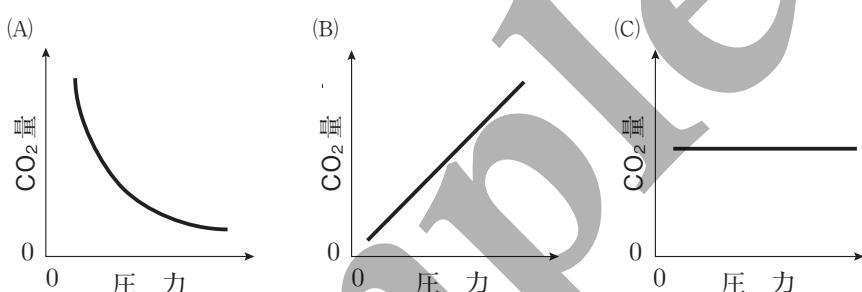
図2 実験装置

- ① 1:1 ② 1:2 ③ 1:3 ④ 2:1 ⑤ 2:3

問5 一定量の水に溶解する二酸化炭素 CO_2 量は、 CO_2 の圧力を変えたときにどのように変化するかを温度一定の条件下で調べた。後の問い合わせ(a・b)に答えよ。なお CO_2 は理想気体とみなし、今回の条件下ではヘンリーの法則が成り立つものとする。

a 次のグラフ(A)～(C)の概形のうち、(i) CO_2 の圧力を横軸に、溶解した CO_2 の物質量を縦軸に示したグラフ、および(ii) CO_2 の圧力を横軸に、溶解した CO_2 を溶解したときの圧力における体積で示したグラフの組合せとして最も適当なものを、後の①～⑥のうちから一つ選べ。

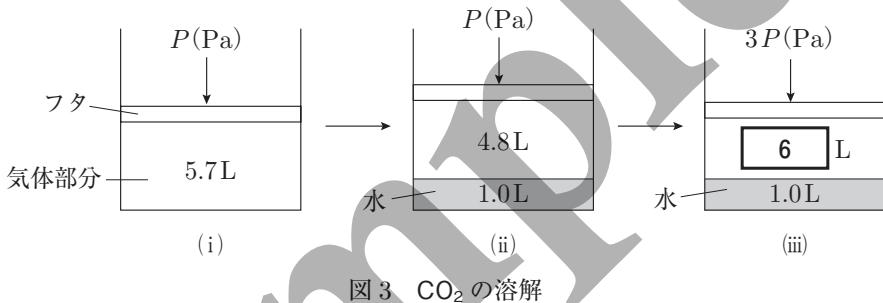
5



| | (i)のグラフ | (ii)のグラフ |
|---|---------|----------|
| ① | (A) | (B) |
| ② | (A) | (C) |
| ③ | (B) | (A) |
| ④ | (B) | (C) |
| ⑤ | (C) | (A) |
| ⑥ | (C) | (B) |

b フタのついた真空容器があり、この容器に $P(\text{Pa})$ のもとである量の CO_2 を入れると、気体部分の体積は 5.7 L を示した(図 3(i))。その後、容器内の CO_2 が外に逃げないようにして、この容器に純水 1.0 L を入れると、 CO_2 の一部が溶解して徐々にフタが下がり、しばらく放置すると平衡状態(溶解平衡)に達した。このときの気体部分の体積は 4.8 L を示した(図 3(ii))。この後、フタにかかる圧力を $3P(\text{Pa})$ にすると、気体部分の体積が変化し、しばらく放置すると新たな平衡状態に達した(図 3(iii))。このときの気体部分の体積(L)として最も適当な数値を、後の①～⑤のうちから一つ選べ。なお、水の飽和蒸気圧、状態変化や気体の溶解にともなう水の体積変化とフタの質量、フタが動くときの容器との摩擦は無視するものとする。

6 L

図 3 CO_2 の溶解

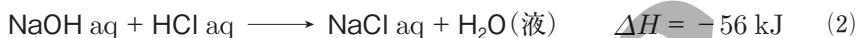
- ① 1.0 ② 1.9 ③ 2.5 ④ 3.6 ⑤ 4.8

第2問 次の問い合わせ(問1～3)に答えよ。(配点 20)

問1 水酸化ナトリウムの固体を多量の水に溶解させたときのエンタルピー変化を付した化学反応式は次の式(1)で表される。



また、水酸化ナトリウム水溶液を塩酸と反応させたときのエンタルピー変化を付した化学反応式は次の式(2)で表される。



固体の水酸化ナトリウム 12 g を 1.0 mol/L の塩酸 200 mL に完全に溶解させたときに発生する熱量(kJ)を、小数第1位を四捨五入して整数で表すとき、
□7と□8に当てはまる数字を、次の①～⑩のうちから一つずつ選べ。ただし、整数で表した値が1桁の場合には、□7には⑩を選べ。また、同じものを繰り返し選んでもよい。
□7 □8 kJ

① 1

② 2

③ 3

④ 4

⑤ 5

⑥ 6

⑦ 7

⑧ 8

⑨ 9

⑩ 0

問2 光化学反応に関する次の文章中の□ア・□イに当てはまる化学式として最も適当なものを、それぞれ次ページの①～⑩のうちから一つずつ選べ。

ア □9

イ □10

水素と塩素の混合気体に紫外線を当てると、爆発的に反応が進行し、塩化水素が生じる。



この反応は次のように進行している。

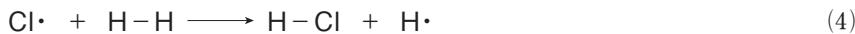
まず、塩素分子 Cl_2 に紫外線が当たると式(3)のように分解して、塩素原子が生じる。塩素原子には不対電子があり、不対電子をもつ原子や原子団をラジカ

第1回 化 学

ルという。ラジカルは $\text{Cl}\cdot$ のように、不対電子を \cdot で表す。



式(3)で生じた塩素原子 $\text{Cl}\cdot$ は水素分子 H_2 と式(4)のように反応し水素原子 $\text{H}\cdot$ を生じる。



式(4)で生じた水素原子 $\text{H}\cdot$ が塩素分子と式(5)のように反応し塩素原子 $\text{Cl}\cdot$ を生じる。



式(4), (5)の反応が繰り返されることで連鎖的に反応する。

オゾン層を破壊する原因物質の一つに、 CCl_3F などのフロンがある。 CCl_3F に紫外線が当たると式(6)のように分解して、塩素原子 $\text{Cl}\cdot$ を生じる。

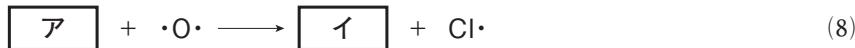


生じた塩素原子 $\text{Cl}\cdot$ は式(7)のようにオゾン分子 O_3 を分解する。



また、式(7)の反応で生じた $\boxed{\text{イ}}$ も紫外線が当たると分解し酸素原子 $\cdot\text{O}\cdot$ を生じる。

$\boxed{\text{ア}}$ と $\cdot\text{O}\cdot$ が式(8)のように反応すると、再び $\text{Cl}\cdot$ が生じる。



その後、生じた $\text{Cl}\cdot$ によって別の O_3 が分解され、 O_3 の分解が連鎖的に繰り返される。したがって、少量の $\text{Cl}\cdot$ によって大量の O_3 が分解される。

- ① Cl^- ② O^{2-} ③ O_2 ④ $\cdot\text{OCl}$ ⑤ OCl^-

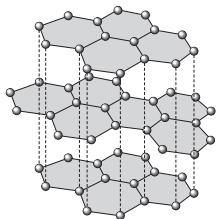
解 説

第1問

問1 1 正解②

I 電気伝導性の高い結晶には、銀 Ag, リチウム Liなどの金属結晶や黒鉛(グラファイト)Cなどがある。金属結晶は自由電子が結晶内を移動することで、黒鉛は炭素原子の4つの価電子のうちの1つが層上を移動することで電気を導く。なお、イオン結晶である塩化ナトリウム NaClは水溶液や融解液にすると電気伝導性が高くなるが、結晶状態では電気を導かない。

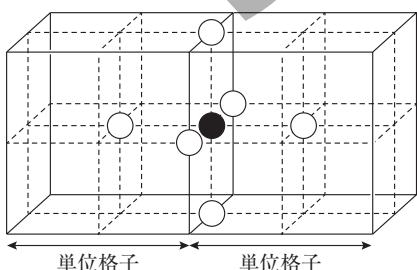
II 分子間力がはたらいている結晶は、ヨウ素 I₂などの分子結晶や黒鉛 Cである。黒鉛 Cは共有結合の結晶に分類されるが、下図のように、共有結合で正六角形が連続した層を形成しており、層の間には分子間力がはたらいてている。



したがって、I・IIの記述の両方に当たる結晶は黒鉛 Cである。

問2 2 正解③

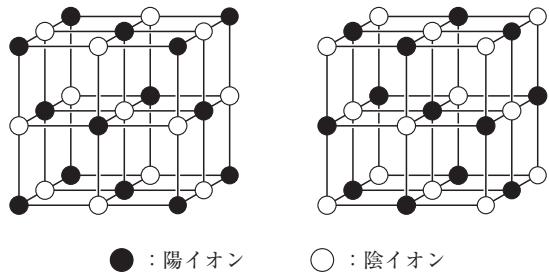
NaCl型の結晶格子において、1つの陽イオン(●)に隣り合って結合している陰イオン(○)の数は、次の図のように隣接する2つの単位格子を考えるとわかりやすい。図は1つの●と、その●に隣り合う○のみを表している。図より、1つの陽イオン(●)に隣り合う陰イオン(○)の数は6であり、NaCl型の陽イオンの配位数は6である。



【別解】 陽イオンと陰イオンの数が1:1である単位格子であれば、単位格子内において、陽イオンと陰イオンを入れ替えて(●→○, ○→●としても)、粒子の数や

配位数が同じである場合が多い。

したがって、次の図で考えると陽イオン(●)の配位数は6である。



問3 3 正解③

圧力 P(Pa), 体積 V(L), 物質量 n(mol), 気体定数 R(Pa·L/(K·mol)), 絶対温度 T(K)には、気体の状態方程式が成立する。

$$PV = nRT$$

気体の状態方程式は、モル質量 M(g/mol), 質量 w(g)を用いると以下のように変形できる。

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

さらに、密度 d(g/L) = $\frac{w(g)}{V(L)}$ より、

$$PM = dRT$$

したがって、 $d = \frac{PM}{RT}$ となり、各気体についてデータを代入して整理し、密度の比較に必要な部分に着目すると、それぞれの状態での気体の密度は、メタン CH₄が最も大きいとわかる。

| 番号 | 気体 | $\frac{PM}{RT}$ |
|----|-----------------------|--|
| ① | 水素 H ₂ | $\frac{1.0 \times 10^5 \times 2}{R \times 300} \approx \frac{0.67}{R} \times 10^3$ |
| ② | 二酸化炭素 CO ₂ | $\frac{1.0 \times 10^5 \times 44}{R \times 450} \approx \frac{9.8}{R} \times 10^3$ |
| ③ | メタン CH ₄ | $\frac{5.0 \times 10^5 \times 16}{R \times 450} \approx \frac{18}{R} \times 10^3$ |
| ④ | アルゴン Ar | $\frac{2.0 \times 10^5 \times 40}{R \times 600} \approx \frac{13}{R} \times 10^3$ |

問4 4 正解⑥

はじめU字管内の水銀の液面差が760 mmなので、A内の気体の全圧が760 mmHgであることがわかる。そこでA内の水素 H₂の分圧をx(mmHg), 酸素 O₂の分圧をy(mmHg)とすると次の式が成立する。

$$x + y = 760$$

…(1)

コックから水銀面までの体積は無視できるので、コックを閉めた後、全ての H_2 , O_2 は A 内に、それぞれ x (mmHg), y (mmHg) のまま存在している。A 内で起きる燃焼反応は次の通りである。

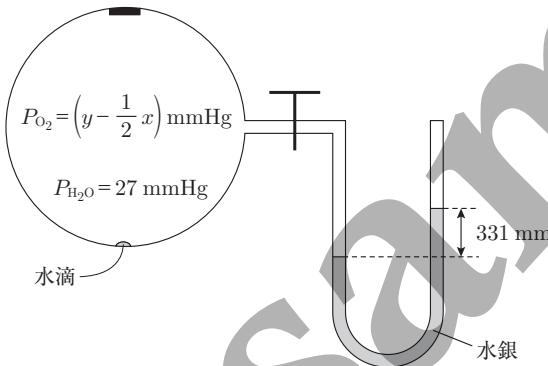


燃焼反応後、27°C に戻すと、反応の前後で体積と温度が等しいため、物質量と圧力が比例する。したがって、次のように 27°C における各気体の分圧を用いて、反応量を整理することができる。

| | | | |
|-----|------|--------------------|------------|
| 反応前 | x | y | 0 |
| 反応量 | $-x$ | $-\frac{1}{2}x$ | $+x$ |
| 反応後 | 0 | $y - \frac{1}{2}x$ | x (mmHg) |

(水 H_2O は全て気体で存在するとしたときの圧力を記している。)

その後、コックを開けても気体の体積の変化は無視できるので、残った O_2 の分圧は $y - \frac{1}{2}x$ (mmHg) のままである。また、水滴が観察されたので、 H_2O は気液平衡の状態にあり、水蒸気の分圧は 27 mmHg である。



このとき、水銀の液面差が 331 mm なので A 内の気体の全圧は 331 mmHg となっていることがわかるので、 O_2 と H_2O からなる混合気体の圧力に関して以下の式が成立する。

$$\left(y - \frac{1}{2}x\right) + 27 = 331 \quad \dots(2)$$

(1), (2)を連立すると、

$$x = 304 \text{ mmHg}, y = 456 \text{ mmHg}$$

である。

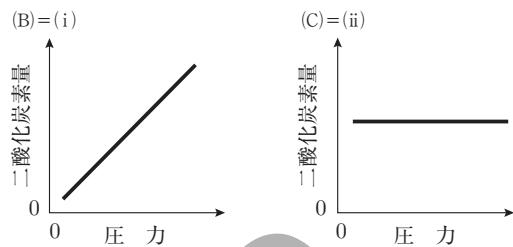
分圧の比 = 物質量の比なので、はじめの H_2 と O_2 の物質量比は、

$$304 : 456 = 2 : 3$$

となる。

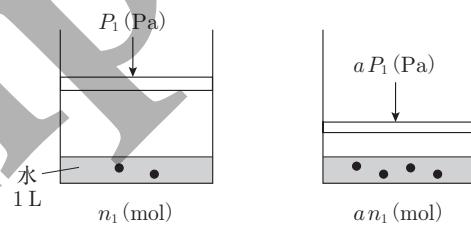
問5 a 5 正解④

一定量の水に溶解する気体の物質量は、液体に接している気体の圧力に比例する。これをヘンリーの法則という。ヘンリーの法則より、(i) CO_2 の圧力を横軸に、水に溶解した CO_2 の物質量を縦軸にとると、(B)のような比例関係を示すグラフとなる。



一方、(ii) CO_2 の圧力を横軸に、溶解した CO_2 の体積を溶解させたときの圧力における体積を縦軸にとると、(C)のような CO_2 量が圧力によらず一定の値を示すグラフとなる。これは次のように考えることができる。

水 1 L に圧力 P_1 (Pa) 下で CO_2 が n_1 (mol) 溶解する。このとき圧力を a 倍にした aP_1 (Pa) 下では、 an_1 (mol) 溶解する(ヘンリーの法則より)。



溶解した CO_2 の物質量を次のように、2通りの気体の体積で表現することを考えよう。

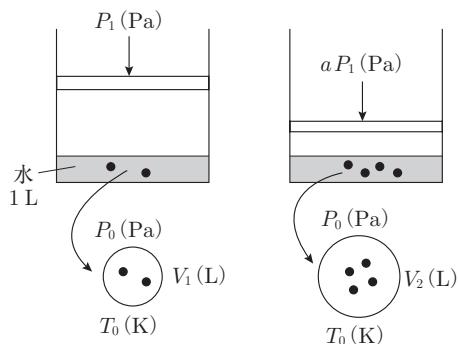
(1) 同温、同圧下の体積で表す(T_0 (K), P_0 (Pa) 下とする)

P_1 (Pa), aP_1 (Pa) 下で溶解した CO_2 の T_0 (K), P_0 (Pa) での体積をそれぞれ V_1 (L), V_2 (L) とする。それについて、以下の状態方程式が成り立つ。

$$P_0 \times V_1 = n_1 \times R \times T_0$$

$$P_0 \times V_2 = an_1 \times R \times T_0$$

2式より $V_2 = aV_1$ の関係があることがわかる。よって、溶解した CO_2 を同温、同圧下の体積で表した場合、(i)と同じように溶解させたときの気体の圧力と比例関係にある。



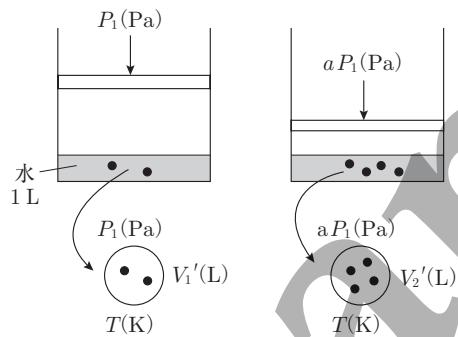
(2) 同温($T(K)$ 下), 溶解時の圧力下の体積で表す

$P_1(Pa)$, $aP_1(Pa)$ 下で溶解した CO_2 の体積を $V'_1(L)$, $V'_2(L)$ とする。それぞれについて、以下の状態方程式が成り立つ。

$$P_1 \times V'_1 = n_1 \times R \times T$$

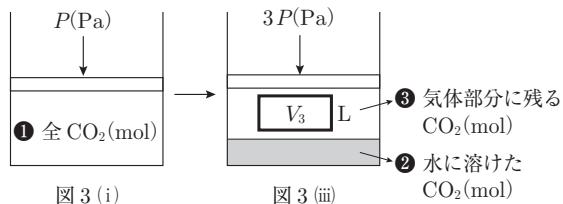
$$aP_1 \times V'_2 = a n_1 \times R \times T$$

2式より $V'_1 = V'_2$ の関係があることがわかる。よって、溶解した CO_2 を同温、溶解時の圧力下の体積で表した場合、(ii)のグラフのように圧力を変えても一定の値を示す。



b [6] 正解①

(1)と(2)の関係をそれぞれ考えたので、それぞれの考え方を用いて、求めてみる。なお、温度は $T(K)$ とし、どちらの解法も、以下に示した CO_2 の物質量に関して ① = ② + ③ の考え方で立式している。



(1)の考え方での解答

まず、図3(i)の状態で容器内に存在する全 CO_2 物質量を $x_0(\text{mol})$ とすると、以下の式が成り立つ。

$$P \times 5.7 = x_0 \times R \times T \Rightarrow x_0 = \frac{5.7P}{RT} (\text{mol}) \quad ①$$

図3(ii)について、 $P(\text{Pa})$ 下、1.0 L に溶解した CO_2 物質量を $x_1(\text{mol})$ とする。図3の(i)と(ii)を比較すると、 $5.7 \text{ L} - 4.8 \text{ L} = 0.90 \text{ L}$ 分の CO_2 が溶解したので、 x_1 について以下の式が成り立つ。

$$P \times 0.90 = x_1 \times R \times T \Rightarrow x_1 = \frac{0.90P}{RT} (\text{mol})$$

図3(iii)において、 $3P(\text{Pa})$ 下、1.0 L に溶解した CO_2 物質量は、(1)の考え方より、圧力に比例するので $3x_1(\text{mol})$ (②) と求められる。よって、水に溶解しなかった CO_2 物質量は、③ = ① - ② = $x_0 - 3x_1(\text{mol})$ である。以上より、図3(iii)の気体部分の体積を V_3 すると、以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} 3P \times V_3 &= (x_0 - 3x_1) \times R \times T \\ &= \left(\frac{5.7P}{RT} - 3 \times \frac{0.90P}{RT} \right) \times R \times T \\ &= \frac{3.0P}{RT} \times R \times T = 3.0P \\ \therefore V_3 &= 1.0 \text{ (L)} \end{aligned}$$

(2)の考え方での解答

一定量の溶媒に溶けた気体の体積は、溶解させたときの圧力のもとでの体積で表すと、圧力に関係なく一定である。さて、ここで気体についての重要な特徴として、同温・同压における体積と物質量は比例関係にある。

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{(RT)}{P} \times n = k \times n \quad \text{一定}$$

よって、同温・同压下の体積値については、物質量と同様に ① = ② + ③ の関係が成り立つ。

図3の(i)と(ii)を比較すると、 $P(\text{Pa})$ 下、水 1.0 L に 0.90 L の CO_2 が溶解している。(2)の考え方を用いると、図3(iii)の $3P(\text{Pa})$ 下においても、水に 0.90 L の CO_2 が溶解する。体積について、① = ② + ③ の関係式を立てるために、はじめの 5.7 L の CO_2 を、ボイルの法則により $3P(\text{Pa})$ 下の体積に変換しておくと、 $5.7 \text{ L} \times \frac{P}{3P}$ と表せる。

以上より、 $3P(\text{Pa})$ 下、 $T(K)$ での体積について、以下の式が成り立つ。

$$5.7 \times \frac{P}{3P} = 0.90 + V_3$$

①(CO₂ 全体積) ②(水に溶けた
CO₂ 体積) ③(気体 CO₂
の体積)

$$\therefore V_3 = 1.0 \text{ (L)}$$

第2問

問1 7 正解 ② 8 正解 ⑤

式(1), (2)より, NaOH(固)の溶解エンタルピーは -45 kJ/mol, 中和エンタルピーは -56 kJ/mol であることが読みとれる。固体の水酸化ナトリウムを塩酸に溶解させると, NaOH(固)の溶解による発熱($\Delta H < 0$)と, NaOH aq と HCl aq の中和による発熱($\Delta H < 0$)が起こる。本問では, 溶解した NaOH(固)(モル質量 40 g/mol)の物質量と, 中和によって生成した H₂O(液)の物質量に着目する必要がある。

$$\text{溶解した NaOH(固)の物質量 : } \frac{12}{40} = 0.30 \text{ mol}$$

$$\text{塩酸中の HCl の物質量 : } 1.0 \times \frac{200}{1000} = 0.20 \text{ mol}$$

$$\text{中和によって生成した H}_2\text{O(液)の物質量 : }$$

$$0.20 \text{ mol}$$

以上より, 固体の水酸化ナトリウム 12 g を 1.0 mol/L の塩酸 200 mL に完全に溶解させたときに発生する熱量は,

$$45 \text{ kJ/mol} \times 0.30 \text{ mol} + 56 \text{ kJ/mol} \times 0.20 \text{ mol} \\ = 24.7 \text{ kJ} \approx 25 \text{ kJ}$$

問2 9 正解 ④ 10 正解 ③

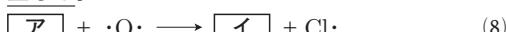
見慣れない反応題が題材であるが, 化学反応式を作成するための基本である次の点に注目すれば解答できる問題である。

- ・化学反応式の両辺でそれぞれの元素の原子の数は等しい。
- ・イオンを含む反応式では両辺で, 電荷の総和が等しくなる。

設問にある反応式と文について, 注目すべき部分を抜粋すると,



イ も紫外線が当たると分解し酸素原子・O[·]を生じる。

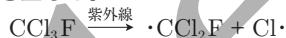


(8)式に注目すると, ア は Cl を, イ は O を含む物質であることがわかり, かつ(7)式より, イ の中には Cl は含まれていないことがわかる。このことと,

下線部から イ は酸素分子 O₂ であることがわかる。よって, (7)や(8)式より, ア は ·OCl となる。なお, 選択肢には OCl⁻もあるが, (4)や(5)式において両辺で電荷の総和が等しくならなければならないことを考慮すると, OCl⁻はありえない。

光エネルギーによって解離した塩素原子のように, 不対電子をもつ原子や原子団をラジカル(遊離基)といい, 不対電子を · で示して, Cl[·] (·Cl と表記してもよい)のように表す。ラジカルは非常に反応性が高く, 反応が連続して繰り返し起こり, 爆発的に進行することもある。このような反応を連鎖反応という。

オゾン層を破壊する原因物質の一つである CCl₃F などのフロンは, 紫外線によって解離して塩素原子(ラジカル)を生じる。



生じた Cl[·] はオゾン分子 O₃ を分解し, ·OCl と酸素分子 O₂ を生成する。



また, O₂ 分子も紫外線が当たると解離して酸素原子 ·O[·] を生じ, ·OCl と ·O[·] が反応すると, 再び Cl[·] が生成する。



その後, 再び生じた Cl[·] によって別の O₃ が分解され, O₃ の分解が連鎖的に繰り返される。以上のように, フロンから発生した少量の Cl[·] によって大量の O₃ が分解されたことが, オゾン層の破壊の原因の一つである。

このように光エネルギーを吸収して起こる化学反応を, 光化学反応という。

問3 a 11 正解 ① b 12 正解 ⑥

c 13 正解 ④

a I (正) C(mol/L) の一価の弱酸の電離定数を K_a とすると, $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ と表される。電離度 α が 1 より十分に小さく, $1-\alpha \approx 1$ と近似できる場合, 弱酸の電離度は, $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ で表される。つまり, K_a が等しければ, 濃度が大きいほど電離度は小さくなる。したがって, 0.10 mol/L の酢酸水溶液 A と 1.0 mol/L の酢酸水溶液 B を比較したとき, 濃度の小さい A の方が, 溶質である酢酸の電離度が大きい。

なお, 0.10 mol/L の酢酸水溶液 A の電離度は ($\sqrt{2.7} = 1.6$ を用いて計算すると), $\alpha = \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5}}{0.10}} = 0.016$ であり, 1 より十分に小さく, $1-\alpha \approx 1$ と近似することができると考えてよい。