

化学（90分）

〔注意事項〕

1. 監督者の指示があるまで、この問題用紙と解答用紙を開いてはいけません。
2. 問題は、表紙を除いて、4ページからなっています。また、解答用紙は3枚、下書用紙（または計算用紙）は1枚あります。監督者から解答開始の合図があったら、問題用紙、解答用紙、下書用紙（または計算用紙）を確認し、落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば、手をあげて監督者に知らせなさい。
3. 解答用紙には、受験番号を記入する欄がそれぞれ2箇所ずつあります。監督者の指示に従って、すべての解答用紙（合計3枚）の受験番号欄（合計6箇所）に受験番号を必ず記入しなさい。
4. この問題用紙の白紙と余白は、適宜下書きに使用してよろしい。
5. 解答は、必ず解答用紙の指定された場所（問題番号や設問の番号・記号などが対応する解答欄の中）に記入しなさい。指定された場所以外への解答は、採点対象外です。
6. 解答用紙は持ち帰ってはいけません。
7. この問題用紙と下書用紙（または計算用紙）は、持ち帰りなさい。
8. 計算機を貸与します。計算機は、試験終了後に回収します。

I

次の問1～問3に答えよ。

問1 以下の問(a)～(d)に答えよ。

- (a) 金属結晶の代表的な単位格子である面心立方格子および体心立方格子について、それぞれの配位数および単位格子に含まれる原子の数を書け。
- (b) 体心立方格子からなる金属結晶について、格子定数を a とした場合、金属原子の半径 r を、 a を用いて表せ。
- (c) MgO の結晶は塩化ナトリウム型構造を持つ。MgO の結晶の単位格子に含まれる、陽イオンおよび陰イオンの個数をそれぞれ書け。
- (d) MgO の結晶の常温における格子定数は 0.42 nm であり、MgO の式量は 40.3 である。MgO の結晶の密度は何 g cm^{-3} か有効数字2桁で求めよ。計算過程も書け。ただし、アボガドロ定数として $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

問2 次の文を読み、問(a)～(e)に答えよ。

ある濃度の⁽ⁱ⁾酢酸水溶液 10.0 mL に、⁽ⁱⁱ⁾指示薬を数滴加えた後、濃度が 0.200 mol L^{-1} である水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定を行った。その結果、この水酸化ナトリウム水溶液を 30.0 mL 滴下した時に過不足なく中和した。

- (a) ⁽ⁱ⁾酢酸水溶液のモル濃度は何 mol L^{-1} か有効数字3桁で求めよ。計算過程も書け。
- (b) ⁽ⁱ⁾酢酸水溶液の質量パーセント濃度を有効数字3桁で求めよ。計算過程も書け。ただし、原子量は $\text{H}=1.00$, $\text{C}=12.0$, $\text{O}=16.0$ として、⁽ⁱ⁾酢酸水溶液の密度は 1.00 g cm^{-3} とする。
- (c) ⁽ⁱⁱ⁾指示薬にはフェノールフタレインとメチルオレンジのどちらを用いるのが適当か、その理由とともに書け。
- (d) 酢酸は水溶液中で電離平衡にある。電離前の酢酸の濃度を $c \text{ mol L}^{-1}$ 、電離定数を K_a としたとき、酢酸の電離度 α を、 c および K_a を用いて表せ。導出過程も書け。ただし、酢酸の電離度 α は1より十分小さく、 $1-\alpha$ は1とみなすこととする。
- (e) 0.25 mol L^{-1} の酢酸水溶液について、 298 K における電離度 α および pH を、それぞれ有効数字2桁で計算せよ。ただし、 298 K における K_a を $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ とせよ。計算過程も書け。

問3 電池 $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})||\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ に関する以下の問(a)~(d)に答えよ。ただし、ファラデー定数 F は $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ ，気体定数 R は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

- (a) この電池の左側の電極における半反応 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn(s)}$ と、右側の電極における半反応 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$ の 298 K における標準還元電位は、それぞれ -0.76 V と $+0.34 \text{ V}$ である。298 K におけるこの電池の標準起電力 E_{cell}° を計算せよ。計算過程も書け。
- (b) この電池の電池反応の化学反応式を書け。
- (c) この電池の電池反応の 298 K における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^{\circ}$ は何 kJ mol^{-1} か有効数字 3 桁で計算せよ。計算過程も書け。
- (d) $[\text{Zn}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ， $[\text{Cu}^{2+}] = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ であるとき，この電池の 298 K における起電力 E_{cell} を有効数字 3 桁で計算せよ。計算過程も書け。ただし， Zn^{2+} と Cu^{2+} の活量は，それぞれ $[\text{Zn}^{2+}]$ と $[\text{Cu}^{2+}]$ とみなすものとする。

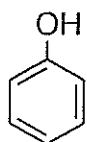
II

次の問 1～問 4 に答えよ。

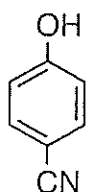
問 1 分子式 C_4H_9Cl の化合物について可能な異性体をすべて書け。ただし、光学異性体を考慮する必要はない。また、それらの化合物名を IUPAC (国際純正応用化学連合) の推奨している命名法にしたがって書け (カタカナ表記可)。

問 2 *tert*-ブチルシクロヘキサンの最も安定な立体配座を書け。また、その配座が安定である理由を説明せよ。

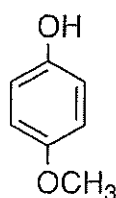
問 3 次の化合物 A～C を酸性の強い順に並び替え、記号 A～C で答えよ。またその理由を説明せよ。



A

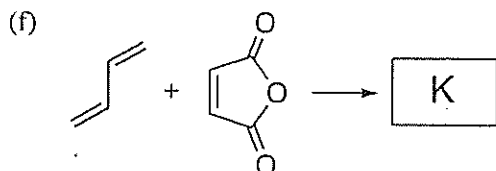
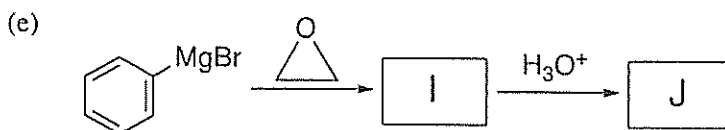
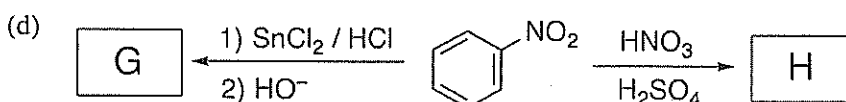
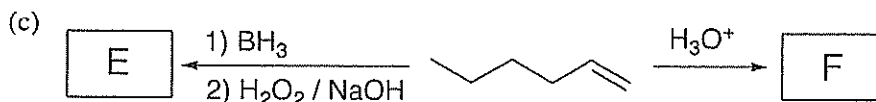
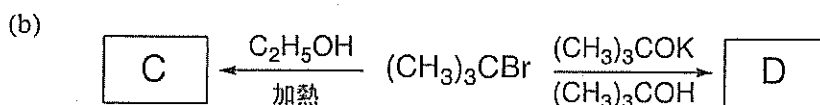
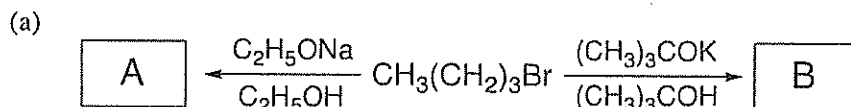


B



C

問 4 次の (a)～(f) の反応において、主生成物 A～K の構造式を書け。



III

次の問1～問3に答えよ。ただし、 $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$ とせよ。

問1 以下の問(a)～(c)に答えよ。

- (a) H_2O は折れ線型の分子構造をとり、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 結合角は 104.5° で、正四面体型をとる CH_4 の $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 結合角 109.5° より小さい。オキソニウムイオン H_3O^+ の分子構造とその $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 結合角の大きさについて、電子対間の反発にもとづいて説明せよ。
- (b) 16 族の水素化物である H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te の沸点 T_b を比較すると、

$$T_b(\text{H}_2\text{S}) < T_b(\text{H}_2\text{Se}) < T_b(\text{H}_2\text{Te}) < T_b(\text{H}_2\text{O})$$

となる理由を、分子間相互作用の名称を2つあげて説明せよ。

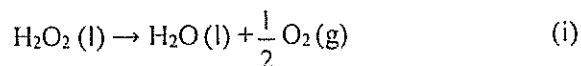
- (c) H_2O の $\text{O}-\text{H}$ 結合の伸縮振動の波数（波長の逆数）は 3700 cm^{-1} である。この振動を励起するのに必要な電磁波の名称を答えよ。また、その波長は何 μm か、有効数字2桁で答えよ。

問2 次の文を読み、問(a)～(c)に答えよ。

H_2O の三重点は、 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$, $6 \times 10^2\text{ Pa}$ であり、臨界点は $374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2.2 \times 10^7\text{ Pa}$ である。また、 H_2O は融解に伴って体積が減少する。

- (a) H_2O の状態図 [圧力(P)–温度(T)図] の概形を描き、三重点および臨界点の数値を書き入れ、各領域の相の名称（固相、液相、気相）を示せ。
- (b) 三重点の温度と圧力で、固相、液相、気相が観測されている状態から、温度を一定に保って減圧したときに生じる相変化の名称を2つ述べよ。
- (c) 不揮発性の溶質を溶かした希薄水溶液が示す束一的性質とは何か説明せよ。

問3 以下の化学反応式(i)について、問(a)～(e)に答えよ。



- (a) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ での標準反応エンタルピー $-\Delta_r H^{\circ}$ を求め、発熱反応か、吸熱反応かを述べよ。ただし、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ での標準生成エンタルピーは $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -188\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -286\text{ kJ mol}^{-1}$ とせよ。
- (b) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ での標準反応エントロピー $-\Delta_r S^{\circ}$ を求めよ。ただし、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ での標準モルエントロピーは、 $S_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = 110\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, $S_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 70\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, $S_m^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 204\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ とせよ。
- (c) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ での標準反応ギブズエネルギー $-\Delta_r G^{\circ}$ を $\Delta_r H^{\circ}$ と $\Delta_r S^{\circ}$ を使用して求めよ。
- (d) 触媒を添加して反応(i)を開始させ、 H_2O_2 の濃度が $1/2$ になる時間を測定すると 1000 s であった。反応(i)が一次反応であるとして、反応速度定数を求めよ。
- (e) 反応速度定数 k の温度 (T) 依存性を示すアレニウスの式を、活性化エネルギー E_a , 頻度因子 A , 気体定数 R を用いて書け。

(以 上)