

前期日程

平成 31 年度入学試験問題（前期日程）

化 学

（理 工 学 部）

—— 解答上の注意事項 ——

1. 「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. この問題冊子は全部で 8 ページあります。落丁、乱丁又は印刷不鮮明の箇所があったら、手を挙げて監督者に知らせなさい。
3. 解答紙 4 枚と計算紙 1 枚は、糊付けされています。「解答始め」の合図があったら、初めにすべての用紙を丁寧に切り離しなさい。上手に切り離せない場合や誤って破いてしまった場合は、手を挙げて監督者に知らせなさい。
4. 問題は **1** から **4** まで 4 問あります。解答は、必ず解答紙の指定された箇所に記入しなさい。
5. 計算問題においては、計算式も記述しなさい。
6. 解答しない問題がある場合でも、解答紙 4 枚すべてを提出しなさい。
7. 試験終了後、問題冊子と計算紙は持ち帰りなさい。

化 学

必要があれば、原子量および定数は以下の値を使いなさい。

H 1.0

C 12

O 16

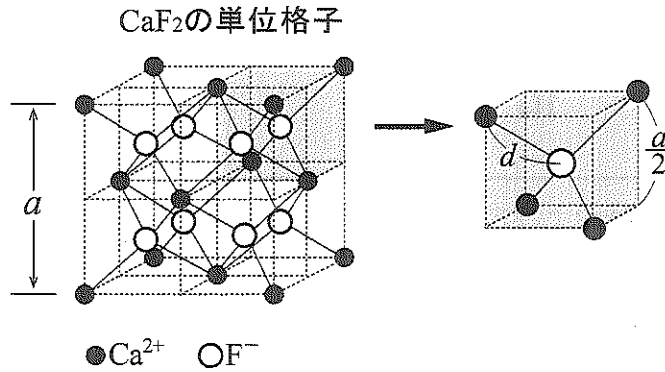
F 19

Na 23

Ca 40

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

- 1 フッ化カルシウム CaF_2 の結晶であるホタル石は、図のように Ca^{2+} イオンが面心立方格子を形成し、 Ca^{2+} イオンがつくる正四面体のすき間に F^- イオンが入り込んだ単位格子からなる。以下の問いに答えなさい。また、計算においては計算式も書きなさい。



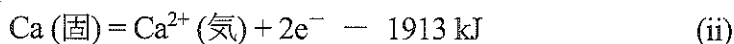
- (1) Ca^{2+} と F^- について、それぞれの (a) 単位格子あたりのイオンの個数と (b) 配位数を答えなさい。
- (2) CaF_2 結晶の密度は 3.2 g/cm^3 である。単位格子の体積 [cm^3] を求めなさい。ただし、有効数字は2桁とする。
- (3) 単位格子の一辺の長さを a [cm] とする。このとき、
- (a) $\text{Ca}-\text{F}$ 結合の距離 d を a を用いて表しなさい。ただし、 d は Ca^{2+} の中心と F^- の中心の間の長さである。
- (b) $\text{Ca}-\text{F}$ 結合の距離 d [cm] を見積もりなさい。ただし、有効数字は2桁とする。必要ならば、 $\sqrt{3}=1.7$ 、 $\sqrt[3]{20}=2.7$ を用いなさい。
- (4) 1 mol のフッ化カルシウムの結晶をばらばらのカルシウムイオンとフッ化物イオンに分解するのに必要なエネルギーをフッ化カルシウム結晶の格子エネルギーという。つまり、この格子エネルギーはフッ化カルシウムの固体を気体状態のカルシウムイオンとフッ化物イオンへと変えるのに必要なエネルギーである。フッ化カルシウムの格子エネルギーをヘスの法則を用いて計算す

る手順を次の文章に示した。文章の空欄を埋めなさい。

フッ化カルシウム結晶の格子エネルギーを計算するために、まず固体のフッ化カルシウムを気体のフッ素分子と固体のカルシウムに分解する過程を考える。この化学変化に必要な熱量はフッ化カルシウム固体の (1220 kJ/mol) に等しい。これは式 (i) の熱化学方程式で表わされる。



次に、固体のカルシウムを気体状態のカルシウムイオンにするのに必要なエネルギーを求める。そこで、固体のカルシウムを気体のカルシウム原子に変化させ、その後カルシウム原子から電子を 2 つ取り除いてカルシウムイオンにする過程を考える。固体のカルシウムを気体にするのに必要な熱量はカルシウムの (178 kJ/mol) に等しい。また、カルシウム原子から電子を 1 つ取り除くのに必要なエネルギーは、カルシウムの第一 (590 kJ/mol) であり、さらにもう一つ電子を取り除くのに必要なエネルギーはカルシウムの第二 (1145 kJ/mol) である。、第一 、第二 の総和が固体のカルシウムを気体状態のカルシウムイオンにするのに必要なエネルギーであるから、以下の熱化学方程式を得る。



続いて、気体のフッ素分子をフッ化物イオンにする際に伴うエネルギー変化を求める。この化学変化は、フッ素分子をフッ素原子にした後にイオン化する過程である。フッ素分子をフッ素原子にするのに必要なエネルギーはフッ素分子の (155 kJ/mol) に等しい。また、フッ素原子が電子を 1 つ得てフッ化物イオンになる際に放出されるエネルギーがフッ素の (322 kJ/mol) であることを考慮すれば、気体状態のフッ素分子をフッ化物イオンにする過程の熱化学方程式は式 (iii) となる。



最終的にフッ化カルシウム結晶をばらばらのカルシウムイオンとフッ化物イオンに分解するのに必要な格子エネルギーは、ヘスの法則と式 (i) ~ (iii) から、



と求められる。

(5) CaF_2 の格子エネルギーを、同じ結晶格子をもっている SrF_2 や BaF_2 の格子エネルギーと比べたときの大小関係は (a) ~ (c) のどれにあたるか。また、その理由を 40 字以内で説明しなさい。



2 少量の Al^{3+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Zn^{2+} を含む水溶液試料を操作 1～5 で分離した。以下の問いに答えなさい。

操作 1 : 試料溶液に塩酸を加えると、白色沈殿 A を生じた。この溶液をろ過して沈殿 A とろ液①に分離した。沈殿 A は、アンモニア水に溶解した。

操作 2 : ろ液①に硫化水素を通じると、黒色沈殿 B を生じた。これをろ過して沈殿 B とろ液②に分離した。

操作 3 : ろ液②を煮沸して硫化水素を取り除き、少量の硝酸を加えた後に過剰量のアンモニア水を加えると、混合物である褐色沈殿を生じた。これをろ過して褐色沈殿とろ液③に分離した。褐色沈殿を希塩酸で完全に溶かし、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、沈殿 C を生じた。

操作 4 : ろ液③に硫化水素を通じると、白色沈殿 D を生じた。これをろ過して沈殿 D とろ液④に分離した。

操作 5 : ろ液④に炭酸アンモニウム水溶液を加えると、白色沈殿 E を生じた。これをろ過して沈殿 E とろ液⑤に分離した。

- (1) 沈殿 A の化学式を答えなさい。また、沈殿 A をアンモニア水に溶解したときに生成する錯イオン (ア) の化学式を答えなさい。
- (2) 沈殿 B を希硝酸中で加熱分解して硫化水素を除去すると、淡青色の水溶液が得られる。この水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、青白色の沈殿 F を生じ、この状態のまま加熱すると、沈殿の色が変わり黒色の沈殿 G に変化する。沈殿 B, F, および G の化学式をそれぞれ答えなさい。
- (3) 沈殿 C の化学式を答えなさい。また、操作 3 の最後の段階で溶液中に主として含まれている錯イオン (イ) の化学式を答えなさい。

- (4) 沈殿 D の化学式を答えなさい。沈殿 D に含まれる金属イオンは、ろ液③中では錯イオン (ウ) の状態で存在している。(ウ) の化学式を答えなさい。
- (5) 沈殿 E の化学式を答えなさい。沈殿 E を希塩酸に加えると気体が発生する。この反応の化学反応式を答えなさい。
- (6) ろ液⑤に主として含まれている金属イオン (エ) を答えなさい。また、このイオンの存在を簡単に確認する方法を答えなさい。

- 3 溶液の酸性度に関する次の文章を読んで、以下の問いに答えなさい。ただし、計算においては計算式も書きなさい。なお、必要であれば $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}13 = 1.1$, $2^8 = 256$ を用いなさい。

①純水は電離し、 25°C においてその②pHは7.0である。③純水に弱酸である酢酸を加えると、その溶液のpHは7.0よりも低い値を示す。例えば、④0.10 mol/Lの酢酸水溶液のpHは7.0よりも低い。さらに、⑤この酢酸水溶液 100 mLに、酢酸ナトリウムを0.82 g溶解すると、⑥少量の酸やアルカリを加えてもpHが変化しにくい溶液を作製できる。

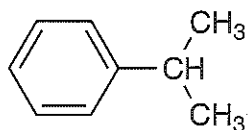
- (1) 下線部①の電離平衡の反応式を示しなさい。また、濃度を用いて電離定数を表しなさい。
- (2) (1)で示した電離定数に水の濃度をかけたものを何と呼ぶか答えなさい。また、下線部②より、この値を求めなさい。
- (3) 下線部③に関連して、酢酸の純水中での電離平衡の反応式を書きなさい。また、濃度を用いて酢酸の電離定数 K_a を表しなさい。
- (4) 下線部④の溶液のpHを求めなさい。ただし、酢酸の電離度は0.10 mol/Lにおいて0.016である。
- (5) 下線部④に関連して、酢酸の電離定数を求めなさい。
- (6) 下線部⑤の溶液のpHを求めなさい。ただし、酢酸ナトリウムの溶解による溶液の体積変化は無視できるものとする。
- (7) 下線部⑥のような溶液を何と呼ぶか答えなさい。

- 4 有機化合物の構造決定に関する次の文章を読んで、以下の問いに答えなさい。
なお、構造式は例にならって示しなさい。ただし、計算においては計算式も書きなさい。

炭素、水素、酸素からなるベンゼン環を含む化合物 A が 68.0 mg ある。これを完全燃焼させると、二酸化炭素 176 mg、水 36.0 mg が生成した。別の方法により化合物 A の分子量を測定したところ 136 であった。また、化合物 A はエステル結合をもつことがわかった。

そこで、化合物 A を酸触媒により加水分解すると、化合物 B と C が生成した。化合物 B は刺激臭をもち、還元性を示す酸性化合物で、化合物 C は塩化鉄(III)水溶液を加えても、青色や赤紫色などの呈色反応は示さなかった。

(構造式の例)



- (1) 化合物 A 68.0 mg 中の成分元素 C, H, O の質量を求めなさい。
- (2) 化合物 A の組成式を求めなさい。
- (3) 化合物 A の分子式を示しなさい。
- (4) 化合物 B の構造式を書きなさい。
- (5) 化合物 C の構造式を書きなさい。
- (6) 化合物 A の構造式を書きなさい。