

【問 3】化学	受験 番号	
---------	----------	--

(1) 第3周期までの元素に関して述べた次の文章について、以下の問に答えなさい。

第一イオン化エネルギーは、同周期の元素で比較すると、原子番号の増加とともに〔ア〕する傾向がある。この理由は、原子番号の増加に伴って有効〔イ〕が増え、外殻電子に作用する引力が〔ウ〕なるためである。したがって、同周期の元素では原子番号の増加とともに原子半径は〔エ〕する。

ここで、 e を電気素量、 ϵ_0 を真空の誘電率、 r を原子半径とすると、有効〔イ〕 Z_{eff} が原子の表面に生ずる電場の強さ E は、 $E =$ 〔オ〕と表される。

一方、第一イオン化エネルギーを同族元素で比較すると、原子番号の増加とともに〔カ〕する傾向がある。この理由は、電子が配置されている最外殻の〔キ〕量子数が増加すると、原子半径が大幅に増加するため、外殻電子に作用する引力が〔ク〕なるからである。

しかし例外もある。同周期の酸素と窒素を比較すると、酸素の第一イオン化エネルギーは窒素のそれより〔ケ〕。窒素は $2p$ 軌道に〔コ〕個の電子があるのに対し、酸素は $2p$ 軌道に〔サ〕個の電子があり、そのうち2つの電子は〔シ〕を逆向きにして同じ軌道に入っている。この2つの電子間に強い反発力が作用し、1つの電子が除去されやすいためである。

- (a) 空欄 (ア) ～ (シ) に入る適切な用語、数値、もしくは数式を答えなさい。ただし、解答欄に選択肢がある場合には、適切な方に○をつけなさい。
- (b) 酸素分子の基底状態のエネルギー準位図について、解答欄に描かれている $1s$ 軌道の部分を参考に、2つの酸素原子、およびそれらが共有結合した酸素分子の残りの軌道の電子を矢印で書き加えなさい。また、この図をもとに、酸素分子の結合次数を求めなさい。なお σ と π はそれぞれ σ 結合と π 結合の結合性分子軌道を、 σ^* と π^* はそれらの反結合性分子軌道を示す。
- (c) 水分子の酸素原子上の混成軌道の種類を、 s と p を用いて答えなさい。また、水分子の $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ の結合角は約 104.5° である一方で、同じ混成軌道を持つメタンの $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ の結合角は 109.5° である。メタンの $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ の結合角に対して $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ の結合角が小さい理由を説明しなさい。なお、説明には水分子の混成軌道を示す模式図を用いること。
- (d) 上記(c)の結合角を踏まえ、水分子の $\text{O}-\text{H}$ 結合の双極子モーメントの大きさを 1.5 D (D は双極子モーメントの単位、デバイ) とするとき、水分子全体としての双極子モーメントを計算し求めなさい。必要に応じて、 $\cos 75.5^\circ = 0.25$ 、 $\cos 52.3^\circ = 0.61$ を用いなさい。

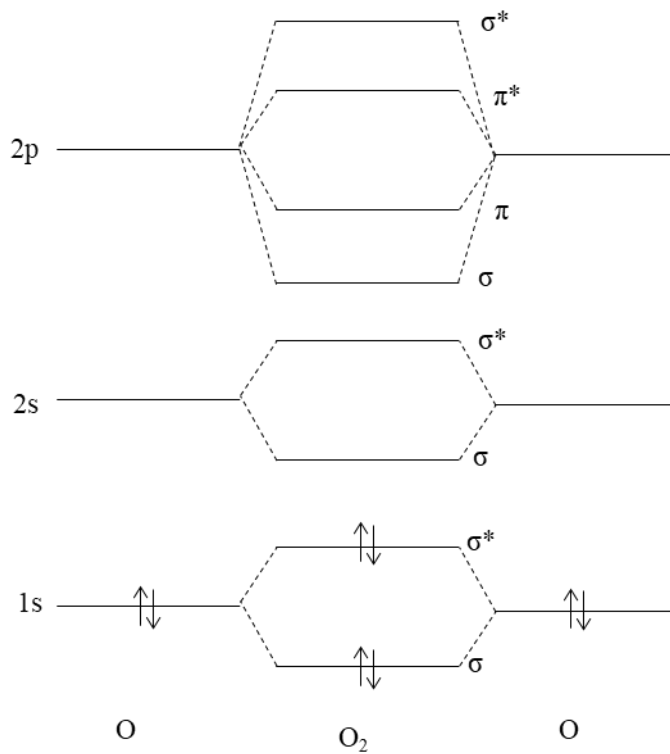
以下に記入すること

(1)

(a)

ア 増加 ・ 減少	イ	ウ 強く ・ 弱く
エ 増加 ・ 減少	オ	カ 増加 ・ 減少
キ	ク 大きく ・ 小さく	ケ 大きい ・ 小さい
コ	サ	シ

(b)



結合次数

【裏面につづく】

以下に記入すること

(c)

混成軌道の種類

メタンの $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ の結合角に対して $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ の結合角が小さい理由：

以下に記入すること

(d)

【問 3】化学	受験 番号	
---------	----------	--

(2) 次の文章について、以下の問に答えなさい。

物質の塑性変形の多くは、転位のすべり運動で説明される。すべりが発生する面をすべり面、移動方向をすべり方向といい、これらは物質の結晶構造に依存する。一般にすべり面は面間隔と原子面密度が最大となる最密面になり、すべり方向はすべり面上で最も近い原子同士を結ぶ方向になる。図 1 に単純立方構造、体心立方構造、面心立方構造を示す。

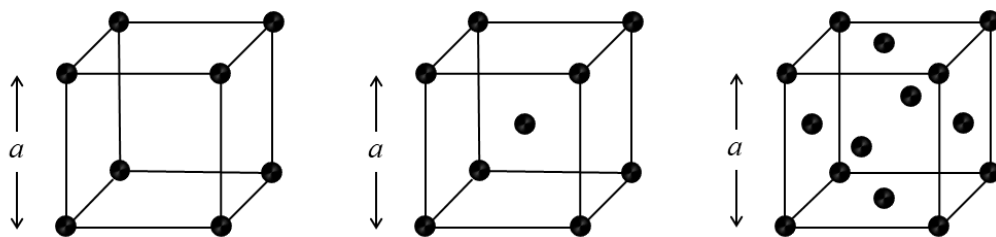


図 1 単純立方構造（左）、体心立方構造（中）、面心立方構造（右）

●は原子中心位置を示す

- (a) 格子定数が a である体心立方構造、面心立方構造の(100)、(110)、(111)の原子面密度を求め、単純立方構造の例にならって、解答欄の表中に記載しなさい。原子面密度は、それぞれの結晶面における単位面積あたりの原子中心位置の数で示されるものとする。

また、同様に面間隔を求め、単純立方構造の例にならって解答欄の表中に記載しなさい。ここで面間隔は、次式で与えられるものとする。

$$\text{面間隔} = \text{原子面密度} / \text{原子密度}$$

原子密度は、単位体積あたりの原子中心位置の数である。

- (b) (100)、(110)、(111)のうち、体心立方構造、面心立方構造のすべり面となり得る結晶面を、単純立方構造の例にならって、解答欄の結晶構造図上に図示しなさい。また、それぞれのすべり方向を結晶構造図上に図示しなさい。
- (c) 以下の文章の空欄 (A) 、 (B) に入る面指数を答えなさい。また (ア) ～ (カ) に入る数字を答えなさい。

すべり面とすべり方向の組み合わせをすべり系という。すべり系の数は、等価なすべり面の数に、その面における等価なすべり方向の数をかけることで求められる。体心立方構造のすべり面 (A) の等価な結晶面の数は (ア) であり、それぞれに (イ) 方向のすべり方向が存在するため、すべり系の数は (ウ) となる。同様に、面心立方構造のすべり面 (B) の等価な結晶面の数は (エ) であり、それぞれに (オ) 方向のすべり方向が存在するため、すべり系の数は (カ) となる。

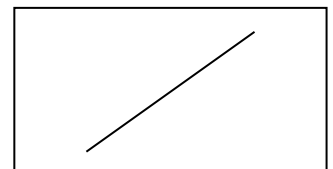
以下に記入すること

(2)

(a)

		(100)	(110)	(111)
例：単純立方構造	原子面密度	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}a^2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}a^2}$
	面間隔	a	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
体心立方構造	原子面密度			
	面間隔			
面心立方構造	原子面密度			
	面間隔			

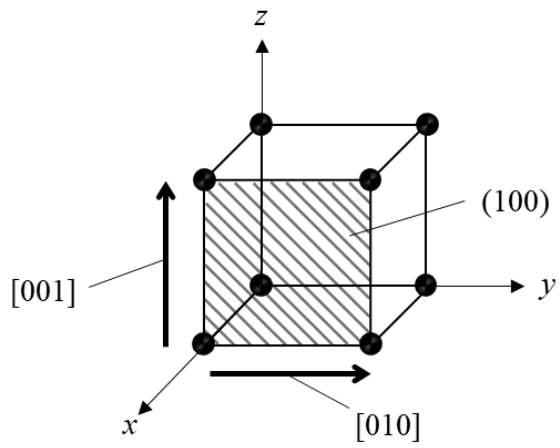
【裏面につづく】



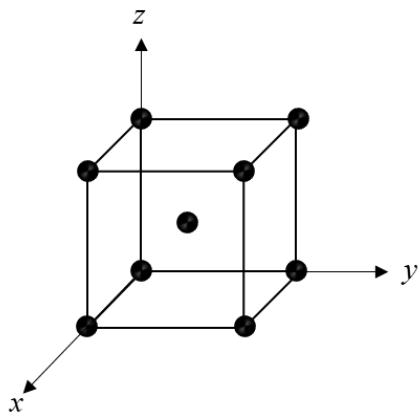
以下に記入すること

(b)

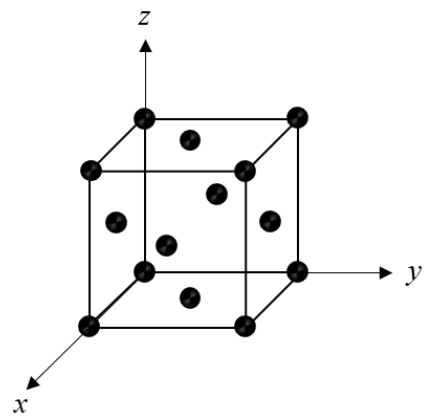
例：単純立方構造



体心立方構造



面心立方構造



以下に記入すること

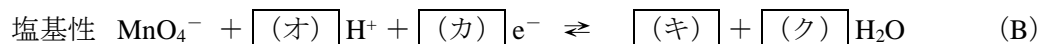
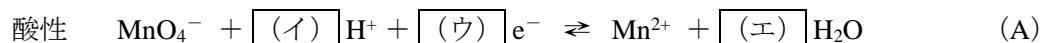
(c)

A { }	B { }	
ア	イ	ウ
エ	オ	カ

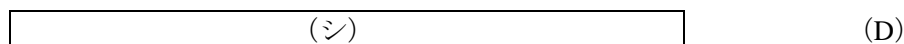
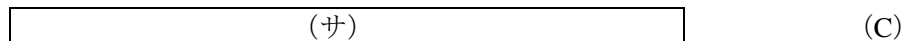
【問 3】化学	受験 番号	
---------	----------	--

(3) 次に示す文章について、以下の問に答えなさい。

過マンガン酸カリウム (KMnO_4) は強い (ア) 剤であり、溶液の pH により異なる反応が起こることが知られている。酸性水溶液中および塩基性水溶液中におけるそれぞれの半反応は、以下の (A) および (B) で表される。



酸性水溶液中における過マンガン酸カリウムによる電位差滴定により、水溶液中の鉄(II)イオンの濃度を求める場合について考える。硫酸で酸性に調整した被滴定液である鉄(II)イオン水溶液中に電極を浸して電池を構成し、これに過マンガン酸カリウム水溶液を滴下した際の起電力 E の変化を測定することで、酸化還元反応の終点を求めることができる。 (ケ) における半反応は、(A) と同じである。 (コ) における半反応は以下の (C) で、また電池全体の反応は以下の (D) で表される。



なお、半反応 (A) 、および半反応 (C) の標準電極電位は、標準水素電極を基準として、それぞれ $E_{(\text{A})}^\circ = 1.51 \text{ V}$ 、および $E_{(\text{C})}^\circ = 0.771 \text{ V}$ である。電位差滴定において測定される起電力は、以下のネルンスト式で得られる E と対応している。

$$E = E^\circ - RT(nF)^{-1} \ln K$$

E° は反応 (D) の標準電位、 K は反応 (D) の平衡定数、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数である。 n は反応に関与する電子数であり、この場合は (ス) となる。滴定が進み、電池全体の反応 (D) が平衡状態となったときに、起電力 E は (セ) V となる。

続いて、2 種類の滴定を組み合わせて対象物質の濃度を測定する場合について考える。亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) と硝酸ナトリウム (NaNO_3) を含む水溶液 X を被滴定液とする。亜硝酸ナトリウム中の窒素の酸化数は (ソ) であり、また硝酸ナトリウム中の窒素の酸化数は (タ) である。水溶液 X に対して 2 種類の滴定を行ったところ、以下 2 つの実験結果が得られたとする。

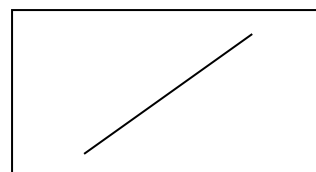
結果 1 $50.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ の水溶液 X を分取して酸性としたのち、 $50.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の KMnO_4 溶液で酸化還元滴定したところ、 $40.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ を要した。

結果 2 $50.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ の水溶液 X を分取して、 NO_2^- と NO_3^- を還元して全てアンモニアに変換したのち、これを $0.500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の HCl 溶液で中和滴定したところ、 $20.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ を要した。

これらの滴定結果を組み合わせることで、水溶液 X に含まれる亜硝酸ナトリウムおよび硝酸ナトリウムの濃度を算出することができる。

- (a) 空欄 (ア) ～ (タ) に入る適切な用語、数値、化学式、もしくは反応式を答えなさい。ただし、解答欄に選択肢がある場合には、適切な方に○をつけなさい。
- (b) 反応 (D) の平衡定数 K を示す式を、溶液に含まれる各成分のモル濃度を用いて示しなさい。ただし、各成分の活量がそれぞれのモル濃度と一致すると見なして良いものとする。モル濃度の表記は例に従いなさい。(例・ナトリウムイオンのモル濃度: $[\text{Na}^+]$)
- (c) 水溶液 X の亜硝酸ナトリウムの濃度 ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) および硝酸ナトリウムの濃度 ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) を求めなさい。なお、答えだけでなく導出過程も示しなさい。計算に必要であれば、以下の原子量を用いること。
H: 1.00、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、Na: 23.0、K: 39.1、Mn: 54.9

【裏面につづく】



以下に記入すること

(3)

(a)

ア酸化・還元	イ	ウ
エ	オ	カ
キ	ク	ケアノード・カソード
コアノード・カソード		
サ		
シ		
ス	セ	ソ
タ		

(b)

以下に記入すること

(c)