化　学

【注意】　化学　問題　Ⅰ～Ⅳに解答するに当たって，必要があれば次の値を用いよ。
$\sqrt{2}=1.41$　$\sqrt{3}=1.73$　$\sqrt{5}=2.24$　$\sqrt{7}=2.65$　　原子量：H＝1.0，C＝12，O＝16，Na＝23
円周率 $\pi=3.14$　　水素 1mol の標準状態における体積：22.4 L

化学　問題　Ⅰ

次の文章を読み，問１～問６に答えよ。

固体を構成する原子が規則正しく配列しているとき，これを結晶という。金属の単体は，固体では金属結晶をつくっているが，その結晶構造には，体心立方格子，面心立方格子，六方最密構造などがある。

体心立方格子は，図１に示すように，立方体形をした単位格子の中心と各頂点に金属原子が配置された結晶格子である。なお，図中の E は単位格子の中心に位置している原子を表している。原子は球とみなすことができ，各原子は最も近くに位置している原子と接していると考えてよいから，単位格子の断面図 ABCD は図２のように示される。この図において，ℓ は単位格子の１辺の長さ，r は原子半径であり，三平方の定理を用いて，$r=\dfrac{\sqrt{(\ \ア\ \ )}}{(\ \ イ\ \ )}\ell$ が導かれる。

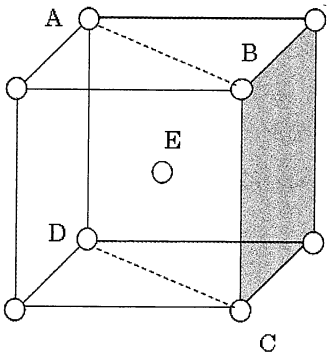


図１　体心立方格子

結晶中の空間に占める原子自身の体積の割合を充填率〔%〕という。充填率は，次の式で求められる。

$$充填率=\frac{原子１個の体積\times単位格子１個に含まれる原子数}{単位格子１個の体積}\times100$$

この式を用いて体心立方格子の充填率を求めると，

$\dfrac{\sqrt{(\ \ウ\ \ )}}{(\ \ エ\ \ )}\pi\times100\ \fallingdotseq68$〔%〕となる。

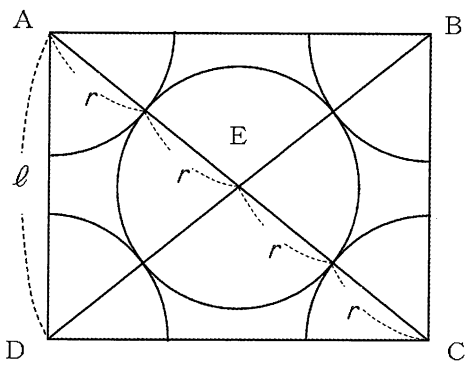


図２　体心立方格子の断面図

面心立方格子は，立方体形をした単位格子の各面の中心と各頂点に金属原子が配置された結晶格子である。面心立方格子の充填率を，体心立方格子の場合と同様に求めると，

$\dfrac{\sqrt{(\ \ オ\ \ )}}{(\ \ カ\ \ )}\pi\times100\ \fallingdotseq74$〔%〕となる。

図３は，同じ大きさの発泡スチロール小球をつかって結晶格子のモデルを机上につくろうとしている途中の図であり，真上から見たものである。破線で描いた 10 個の小球（ただし真ん中の１個はほとんど隠れており見えにくい。）は，すべて机に直接載っており，最も密に詰めた状態になっている。小球 a，b および c のそれぞれの中心を結んでできる図形は正三角形になる。これらの小球を第１層とする。実線で描いた６個の小球は，いずれも第１層の上にできたくぼみに載っており，小球 d，e および f のそれぞれの中心を結んでできる図形も正三角形になる。これらを第２層とする。第３層は，第２層の上にできたくぼみに載せることになる。そのくぼみを図中に「あ」，「い」，「う」および「え」で示してある。くぼみの「あ」，「う」，「え」にそれぞれ小球を載せると（　X　）のモデルとなる。くぼみの「い」に小球を載せると，その小球は第１層の真ん中の小球の真上に位置することとなり，（　Y　）のモデルとなる。

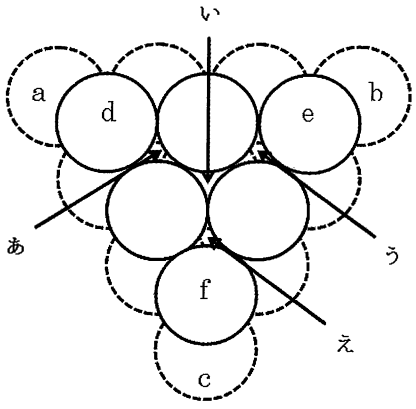
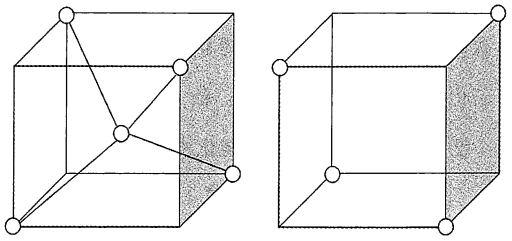


図３　結晶格子のモデル

ダイヤモンドは共有結合の結晶であり，すべての炭素原子がそれぞれ 4 個の炭素原子と共有結合で結びついている。1 個の炭素原子が立方体の中心に位置していると考えたとき，その炭素原子から伸びる共有結合の方向は，立方体の隣り合わない頂点（立方体には 8 個の頂点があるが，そのうちの隣り合わない 4 個の頂点）に向かう方向であり，その頂点の位置に炭素原子が存在する。この立方体を【A 型】と名付ける。(図 4 参照)



【A 型】　　【B 型】

図 4　ダイヤモンドの結晶構造の一部

立方体の頂点の位置に存在する炭素原子は，同じ頂点を共有する 8 個の立方体のうち，同じ面を共有することのない 4 個の立方体それぞれの中心に位置している炭素原子と共有結合で結びついている。つまり，1 個の頂点を共有する 8 個の立方体のうち，4 個が【A 型】である。残りの 4 個の立方体では，8 個の頂点のうち隣り合わない 4 個の頂点に炭素原子が存在する。この立方体を【B 型】と名付ける。(図 4 参照)

【A 型】の上下左右前後に【B 型】があり，【B 型】から見れば，その上下左右前後に【A 型】がある。これがダイヤモンドの結晶構造であり，その一部である【A 型】4 個，【B 型】4 個で構成される立方体が単位格子となっている。

問 1．下線部について，1 個の原子に接している原子の数を何というか。

問 2．体心立方格子，面心立方格子および六方最密構造について，1 個の原子に接している原子の数はそれぞれいくつか。

問 3．（　ア　）～（　カ　）に当てはまる 10 以下の整数を記せ。

問 4．（　X　）および（　Y　）に当てはまる結晶構造の組み合わせとして適当なものを，次の (1)～(6) から選び，番号で答えよ。

	（　X　）	（　Y　）
(1)	体心立方格子	面心立方格子
(2)	体心立方格子	六方最密構造
(3)	面心立方格子	体心立方格子
(4)	面心立方格子	六方最密構造
(5)	六方最密構造	体心立方格子
(6)	六方最密構造	面心立方格子

問 5．ダイヤモンドの結晶の単位格子 1 個当たりに，炭素原子が何個含まれているか。

問 6．ダイヤモンドの結晶の充填率は何%か。整数で答えよ。

化学　問題　Ⅱ

次の文章を読み，問１～問５に答えよ。

硫化水素 H_2S は（　A　）色で，腐卵臭のある（　B　）毒の気体で，水に少し溶ける。その水溶液は（　C　）性を示し，次の式①，②で表されるように，硫化水素は２段階に電離する。

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad \cdots ①$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \quad \cdots ②$$

次の K_1, K_2 は，それぞれ第一段階（式①）および第二段階（式②）の 25℃における電離定数である。

$$K_1 = 1.0 \times 10^{-7} \ (\text{mol/L}) \qquad K_2 = 1.0 \times 10^{-14} \ (\text{mol/L})$$

２価の金属イオン M^{2+} を含む水溶液に硫化水素を通じると，電離によって生じる硫化物イオン S^{2-} が金属イオンと反応して，硫化物 MS の沈殿が生じることがある。そのため硫化水素は金属イオンの検出や分離にも利用される。水溶液から硫化物 MS の沈殿が生じているときでも，水溶液中では M^{2+} と S^{2-} が溶解しており，次の電離平衡が成立している。

$$MS\text{（固）} \rightleftarrows M^{2+} + S^{2-}$$

このとき金属イオンのモル濃度 $[M^{2+}]$ と硫化物イオンのモル濃度 $[S^{2-}]$ の積 $[M^{2+}][S^{2-}]$ は溶解度積 K_{sp} とよばれ，各金属イオンに固有の定数であり，温度のみに依存する。

$$K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}] \ (\text{mol/L})^2$$

K_{sp} の値から，硫化物 MS の沈殿が析出するかどうかを判断できる。例えば，$[M^{2+}]$ と $[S^{2-}]$ の積が K_{sp} の値より（　D　）くなれば，硫化物 MS の沈殿が析出することになる。硫化カドミウム CdS，硫化銅(Ⅱ) CuS，硫化亜鉛 ZnS の 25℃における K_{sp} の値は次の通りである。

$$K_{sp\,(CdS)} = 2.1\times10^{-20}\,(\text{mol/L})^2, \quad K_{sp\,(CuS)} = 6.5\times10^{-30}\,(\text{mol/L})^2, \quad K_{sp\,(ZnS)} = 2.2\times10^{-18}\,(\text{mol/L})^2$$

以下の問題を解くに当たり，金属イオンと沈殿をつくるものは，S^{2-} だけであるとし，水溶液の温度はいずれも 25℃とする。

問１．（　A　）～（　D　）に当てはまる語句の組み合わせとして最も適当なものを，下の表の(ア)～(タ) から一つ選び，記号で記せ。

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)	(ケ)	(コ)	(サ)	(シ)	(ス)	(セ)	(ソ)	(タ)
（ A ）	無	無	無	無	無	無	無	無	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄
（ B ）	無	無	無	無	有	有	有	有	無	無	無	無	有	有	有	有
（ C ）	弱酸	弱酸	強酸	強酸	弱酸	弱酸	強酸	強酸	弱酸	弱酸	強酸	強酸	弱酸	弱酸	強酸	強酸
（ D ）	小さ	大き	小さ	大き	小さ	大き	小さ	大き	小さ	大き	小さ	大き	小さ	大き	小さ	大き

問２．硫化水素の水溶液に酸を加えたところ，pH が 1.0 になった。この水溶液中の H_2S，HS^-，S^{2-} のモル濃度比 $[H_2S] : [HS^-] : [S^{2-}]$ を求めよ。ただし，これら３つの中でモル濃度が最も低い値を１とし，他の２つのモル濃度比の値は有効数字２桁で表せ。

問３．硫化水素の飽和溶液において，水溶液中の S^{2-} 濃度を 1.0×10^{-19} mol/L にするためには，水溶液の pH をいくらに保てばよいか。小数第１位まで記せ。ただし，硫化水素の飽和溶液では，H_2S 濃度は 1.0×10^{-1} mol/L であるとする。

問４．Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} の濃度がいずれも 1.0×10^{-2} mol/L である混合水溶液がある。この水溶液に硫化水素を通じて S^{2-} 濃度を 1.0×10^{-19} mol/L になるように保った。この水溶液について，次の（１），（２）に答えよ。

（１）硫化物の沈殿が生じる金属イオンをすべて挙げ，イオン式で答えよ。

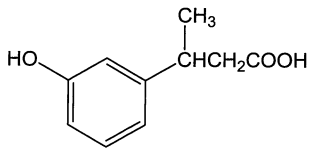
（２）水溶液中の Cd^{2+}，Cu^{2+} および Zn^{2+} のモル濃度はそれぞれいくらになるか。有効数字２桁で答えよ。

問５．Cd^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+} の濃度がいずれも 1.0×10^{-2} mol/L である混合水溶液がある。この水溶液に硫化水素を通じて Cu^{2+} のみを S^{2-} と反応させて CuS の沈殿をつくりたい。S^{2-} のモル濃度 $[S^{2-}]$ の範囲をどのように保てばよいか。解答例にならい不等号を用いた式で表せ。ただし，数値は有効数字２桁で答えよ。　　解答例：　1.1×10^{-12} mol/L　≦　$[S^{2-}]$　<　1.5×10^{-9} mol/L

化学　問題　Ⅲ

次の〔1〕～〔5〕の文章を読み，問1～問6に答えよ。構造式は例にならって記せ。

構造式の記入例



〔1〕分子式 $C_{19}H_{20}O_4$ で表される化合物Aを加水分解したところ，1分子の化合物Aから，ベンゼン環をもつ1価のアルコールB，ベンゼン環をもたない1価のアルコールCおよびカルボン酸Dがそれぞれ1分子ずつ得られた。

〔2〕アルコールB 4.32 gに金属ナトリウムを加えたところ，標準状態で448 mLの水素が発生した。

〔3〕アルコールBは，酸化されると化合物Eを経て化合物Fになる。

〔4〕アルコールCは，質量組成が炭素64.8%，水素13.6%，酸素21.6%で，不斉炭素原子をもっていた。

〔5〕カルボン酸Dを加熱すると，脱水して化合物Gが得られた。化合物Gは，ナフタレンを，触媒を用いて空気中の酸素で酸化しても得られる。

問1．化合物Fおよび化合物Gの名称を記せ。

問2．化合物Aの構造式を記せ。

問3．化合物A～化合物Gの中で，ヨードホルム反応を示すものはどれか。A～Gのうちから選び，記号で答えよ。

問4．アルコールBには，ベンゼン環をもつ異性体がいくつか存在する。それらの異性体について，次の（1）～（3）に答えよ。ただし，アルコールBは解答の対象に含めないものとする。

（1）異性体の数はいくつあるか。数字で答えよ。

（2）沸点の最も低い化合物の構造式を記せ。

（3）ベンゼン環の炭素原子に結合している水素原子1個を，塩素原子に置き換えると，2種類の構造異性体が得られるものはどれか。その構造式を記せ。

問5．アルコールCには，アルコール以外の化合物も含め，異性体がいくつか存在する。それらの異性体について，次の（1）～（3）に答えよ。ただし，アルコールCは解答の対象に含めないものとする。

（1）沸点の最も高い化合物の構造式を記せ。

（2）アルコール以外の化合物はいくつあるか。数字で答えよ。

（3）アルコール以外の化合物で，分枝状構造をもつ化合物の構造式を記せ。

問6．カルボン酸D 83 mgを水100 mLに溶かし，フェノールフタレインを指示薬として0.20 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行った。中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液は何mLか。有効数字2桁で答えよ。

化学　問題　Ⅳ

次の文章を読み，問１～問６に答えよ。

脂肪酸は脂肪族炭化水素基にカルボキシ基１個が結合したものであり，グリセリンと結合して油脂を構成する。炭素数が多い脂肪酸を（　ア　）脂肪酸，炭素数が少ない脂肪酸を（　イ　）脂肪酸という。枝分れした炭化水素基をもつ脂肪酸もある。ステアリン酸（$C_{17}H_{35}-COOH$）のような炭素原子間がすべて単結合であるものを飽和脂肪酸といい，オレイン酸（$C_{17}H_{33}-COOH$）やリノール酸（$C_{17}H_{31}-COOH$）のような炭素原子間に二重結合を含むものを不飽和脂肪酸という。直鎖の飽和脂肪酸は直線状の分子となり，分子どうしが接近しやすく分子間力が強く働く。一方，不飽和脂肪酸は折れ曲がった分子となる。不飽和脂肪酸は二重結合をもつために（　ウ　）異性体が存在し得る。二重結合を多く含む油脂に触媒を用いて水素を付加させると，飽和脂肪酸を多く含む油脂となる。ステアリン酸のナトリウム塩を水に溶かすと（　エ　）して弱塩基性を示す。ステアリン酸塩をさらに添加してある濃度以上にすると（　オ　）と呼ばれる球状のコロイド粒子が形成される。このような親水基と疎水基をもち，水の表面張力を低下させる物質を（　カ　）という。

問１．（　ア　）～（　カ　）に当てはまる適当な語句を記せ。

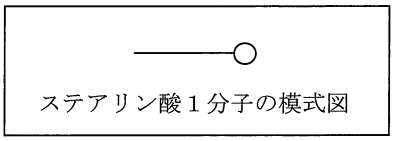
問２．炭素数が４で炭素原子間の二重結合を１個もつ脂肪酸の異性体はいくつあるか。数字で答えよ。ただし，脂肪酸以外の化合物は考慮しないものとする。

問３．炭素数が 18 で炭素原子間の二重結合を３個もつ脂肪酸（リノレン酸）のみからなる油脂 A 8.72 g に，ニッケルを触媒として水素を作用させると，飽和脂肪酸のみからなる油脂 B が生成した。次の（１），（２）に答えよ。

（１）使用した油脂 A の物質量は何 mol か。有効数字２桁で答えよ。

（２）このときに消費された水素は，標準状態で何 L か。有効数字２桁で答えよ。

問４．右の図は１分子のステアリン酸を模式的に表したものであり，炭化水素基部分を直線，カルボキシ基部分を丸で表現している。この模式図を用いて，水中における（　オ　）の断面図を，ステアリン酸分子の集合体として図示せよ。



ステアリン酸１分子の模式図

問５．ステアリン酸 5.68×10^{-2} g をシクロヘキサンに溶かして 100 mL とした溶液を作り，水を満たした大きな水槽の水面にその溶液 4.0×10^{-2} mL を静かに滴下した。シクロヘキサンがすべて蒸発するまでしばらく静置すると，水面に面積 108 cm^2 の薄い膜ができた。これはステアリン酸の単分子膜である。次の（１）～（４）に答えよ。ただし，水面上の単分子膜におけるステアリン酸１分子が占める面積を 2.2×10^{-15} cm^2 とする。

（１）問４の模式図を用いて，この水面にある単分子膜の断面図を，ステアリン酸分子の集合体として図示せよ。

（２）滴下したステアリン酸の物質量は何 mol か。有効数字２桁で答えよ。

（３）ステアリン酸の単分子膜に含まれる分子の数はいくつになるか。有効数字２桁で答えよ。

（４）上記の（２），（３）で得られた数値を用いて，ステアリン酸１ mol 当たりの分子の数を求めるといくつになるか。有効数字２桁で答えよ。

問６．水中にステアリン酸の単分子膜で完全に囲まれた球状の油滴がある。この単分子膜で囲まれた球状の粒子の直径は 3.0×10^{-3} cm である。次の（１），（２）に答えよ。ただし，油滴上の単分子膜におけるステアリン酸１分子が占める面積は，水面上の単分子膜の場合と同じであるとする。

（１）この油滴表面にあるステアリン酸の分子の数はいくつか。有効数字２桁で答えよ。

（２）問５（４）で得られた数値を用いて，この油滴表面にあるステアリン酸の物質量を求めると何 mol になるか。有効数字２桁で答えよ。