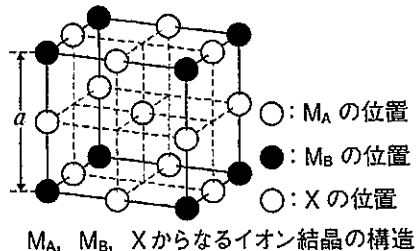


1 二種類の陽イオン M_A , M_B と一種類の陰イオン X からなるイオン結晶には、図に示す結晶構造をもつものがある。この結晶構造では、一辺の長さが a の立方体単位格子の中心に M_A が、頂点に M_B が位置し、 X は立方体のすべての辺の中点にある。
 $(\sqrt{2}=1.41, \sqrt{3}=1.73)$



ア 図に示すイオン結晶の組成式を M_A , M_B , X を用いて表せ。 []

イ M_A および M_B の配位数をそれぞれ答えよ。

M_A [] M_B []

ウ 図の結晶構造において、 M_A と X をすべて原子 Y に置き換え、すべての M_B を取り除いたとする。このとき、 Y の配列は何と呼ばれるか答えよ。 []

エ 図の結晶構造において、 M_A と X をすべて陰イオン Z に置き換え、単位格子のすべての面の中心に新たに M_B を付け加えたとする。このときに得られるイオン結晶の組成式を、 M_B と Z を用いて表せ。また、この構造をもつ物質の名称を一つ答えよ。

[], []

オ 図の結晶構造をもつ代表的な物質として、 M_A が Sr^{2+} , M_B が Ti^{4+} , X が O^{2-} であるチタン酸ストロンチウムがある。その単位格子の一辺は $a=0.391$ nm である。

イオン半径 0.140 nm をもつ O^{2-} と、 Sr^{2+} および Ti^{4+} が接していると仮定して、各陽イオンの半径は何 nm か、小数第3位まで求めよ。

Sr^{2+} [] nm Ti^{4+} [] nm

カ 図の結晶構造をもつイオン結晶の安定性には、構成イオンの価数の組合せが重要である。 X を O^{2-} とし、表1の M_A と表2の M_B からそれぞれ一つを選んでイオン結晶を作るとする。価数の観点から安定な M_A と M_B の組合せをすべて答えよ。

[]

表1 M_A のイオン半径 r_A

表2 M_B のイオン半径 r_B

M_A	Ca^{2+}	Cs^+	La^{3+}	Ce^{4+}
r_A [nm]	0.134	0.188	0.136	0.114

M_B	Fe^{3+}	Zr^{4+}	Mo^{6+}	Ta^{5+}
r_B [nm]	0.065	0.072	0.059	0.064

キ 図の結晶構造をもつイオン結晶の安定性には、構成イオンの相対的な大きさも重要となる。その尺度として、以下のパラメータ u を用いることとする。

$$u = \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X}$$

ここで、 r_A , r_B , r_X は、それぞれ M_A , M_B , X のイオン半径である。 X が O^{2-} ($r_X=0.140$ nm) のとき、問4で選択した M_A と M_B の組合せの中で、パラメータ u の値に基づき、最も安定と予想されるものを答えよ。また、その理由を記せ。

[]

理由

2 数値を答える問題は、有効数字2桁で答えよ。(H=1.0, C=12.0, O=16.0)

物質の状態変化は、化学工業における分離操作に利用されている。例えば、蒸留(分留)の場合、2種類の揮発性物質の液体混合物を加熱し、目的物質を多く含む蒸気を再び液体に戻して回収する操作を繰り返すことで、目的物質の濃度を高めることができる。

【I】図1には、大気圧において、各々207gのエタノール、水(液体)、または、エタノール-水混合物に、単位時間当たり一定の熱量 M [J/分] を加えていったときの温度上昇の様子を示している。エタノールの沸点は約78℃、水の沸点は100℃で一定値を示すが、エタノール-水混合物の場合、沸騰が始まってからも一定の温度を示さず、温度は上昇する。ここで、沸点に達するまでの温度における蒸気圧は考慮しないものとする。

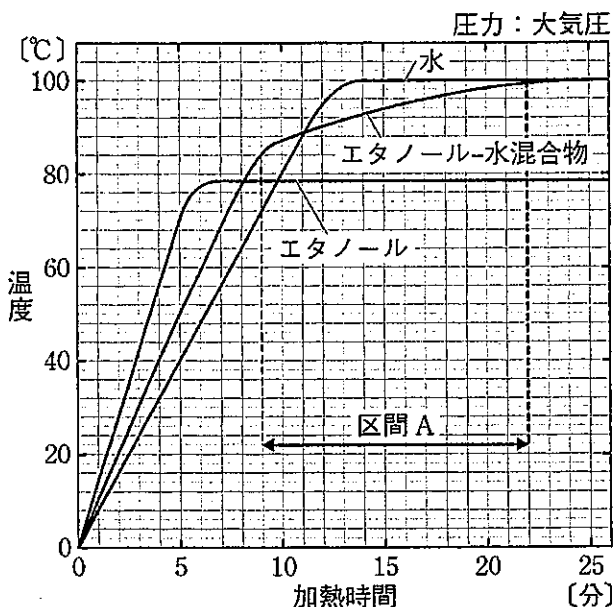


図1

問1 図1の区間Aの加熱過程で、エタノール-水混合物の状態を説明する(あ)~(お)の文章のうち、間違っているものをすべて選べ。

- (あ) 液体混合物の沸点が変化している。
- (い) 液体混合物に含まれるエタノールと水が蒸発している。
- (う) 熱量は液体温度の上昇のみに使われている。
- (え) 液体中の水のモル分率が増加している。
- (お) 気体中のエタノールと水の分圧の比は一定値を示す。

問2 水(液体)1 molの温度を1 K 上昇させるための熱量(モル比熱)を75.3 J/(mol·K) とする。問題文中の M 、および、エタノールのモル比熱 [J/(mol·K)] を答えよ。

M [] J/分 エタノールのモル比熱 [] J/(mol·K)

【Ⅱ】物質の出入りのない容器内でエタノール-水混合物を沸騰させた。このとき、大気圧を保ったまま沸騰する温度を一定に保つと、液体と気体が共存する平衡状態になる。ここで、液体混合物が沸騰する温度と平衡状態にある液体中のエタノールのモル分率の関係は、図2の曲線Lのように示される。また、液体混合物から蒸発する気体の温度と、平衡状態にある気体中のエタノールのモル分率の関係は曲線Gのように示され、液体混合物とは異なる組成となる。例えば、モル分率が0.1のエタノール-水混合物(液体)を加熱すると87℃で沸騰するが(曲線L上の点(i))、
図2の曲線Gから、この温度において平衡状態にある気体中のエタノールのモル分率は0.43であることが読み取れる。
この気体(エタノールと水の混合蒸気)を冷却してすべて凝縮させると、モル分率0.43のエタノール-水混合物(液体)が得られる。

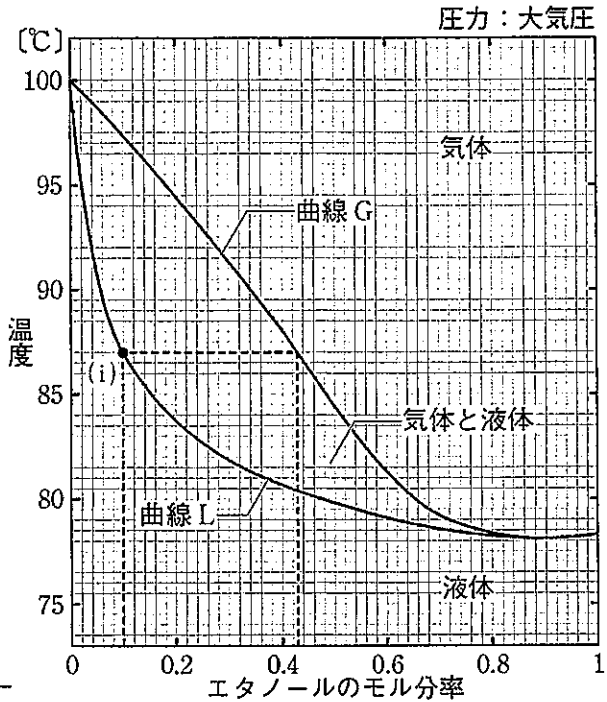


図2

問3 下線部について、87℃で平衡状態にある気体中に存在するエタノールの分圧は水(蒸気)の分圧の何倍になるか、答えよ。 []倍

問4 モル分率0.05のエタノール-水混合物(液体)を原料として、下線部と同様に、組成一定で加熱し、沸騰した温度で平衡状態にある気体を凝縮させる操作を行う。凝縮して得られる液体混合物におけるエタノールのモル分率を答えよ。 []

問5 モル分率0.05のエタノール-水混合物(液体)を原料として、下線部と同様に、組成一定で加熱し、沸騰した温度で平衡状態にある気体を凝縮させて液体混合物を得て、それを新しい原料として下線部と同様の操作を繰り返す。最終的にモル分率0.66以上のエタノール-水混合物(液体)を得るために必要な繰り返し操作の回数を答えよ。また、回数の根拠を、図2に、点線にならって補助線を描くことにより示せ。

[]回

3 化学平衡に関する次の問いに答えよ。ただし、気体は理想気体として取り扱えるものとする。 $(R=8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$

ある物質が可逆的に分解することを解離という。四酸化二窒素 N_2O_4 は、常温付近では式(1)のように解離して二酸化窒素 NO_2 を生じ、平衡を保っている。



以下の3つの実験を行った。

実験1：ピストン付きの容器に 1.0 mol の N_2O_4 を入れ、容器内の温度を 300 K で一定に保ったところ、 NO_2 が生じて平衡に達した。このときの容器の全容積は 10 L であった。

実験2：実験1に引き続き、温度を 300 K で一定のまま、ピストンを引き、容器の全容積を 100 L にした後、平衡に達するまで放置した。

実験3：実験2に引き続き、温度を 300 K で一定のまま、今度はすばやくピストンを押し、全圧を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ にした。

問1 1.0 mol の N_2O_4 を容積 $V[\text{L}]$ の容器に入れたところ、 NO_2 が生じて平衡に達した。容器に入れた N_2O_4 のうち、 NO_2 へと解離した N_2O_4 の割合を解離度 α とすると、平衡時の N_2O_4 の濃度は ^(ア) $[\text{mol}/\text{L}]$ 、 NO_2 の濃度は ^(イ) $[\text{mol}/\text{L}]$ である。

ゆえに、濃度平衡定数 K_c は ^(ウ) $[\text{mol}/\text{L}]$ となる。

また、平衡時の全圧を $P[\text{Pa}]$ とすると、 N_2O_4 の分圧は ^(エ) $[\text{Pa}]$ 、

NO_2 の分圧は ^(オ) $[\text{Pa}]$ であるため、圧平衡定数 K_p は

^(カ) $[\text{Pa}]$ となる。

(1) \sim にあてはまる式を、 α と V を使って示せ。

(2) \sim にあてはまる式を、 α と P を使って示せ。

問2 (1) 実験1に関して、平衡に達したときの N_2O_4 の解離度は 0.20 であった。温度 300 K における濃度平衡定数 K_c を、有効数字2桁で答えよ。

[] mol/L

(2) 実験2において、平衡に達したときの N_2O_4 の解離度を有効数字2桁で答えよ。

[]

問3 (1) 実験1に関して、温度 300 K における全圧 P と圧平衡定数 K_p を、それぞれ有効数字2桁で答えよ。ただし、平衡に達したときの N_2O_4 の解離度は 0.20 とする。

全圧[] Pa K_p =[] Pa

(2) 実験3において、平衡に達したときの N_2O_4 の解離度を、有効数字2桁で答えよ。

ただし、全圧は平衡に達するまで一定であるとする。

[]

- 4 5.0×10^{-4} mol/L の硫酸銅(Ⅱ)水溶液 100 mL に、25℃において硫化水素を飽和になるまで吹き込んだ。このとき、水溶液の水素イオン濃度は 1.0×10^{-3} mol/L、硫化水素の濃度は 0.10 mol/L であった。沈殿せず溶液中に残っている銅(Ⅱ)イオンの濃度 [mol/L] はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

ただし、25℃における硫化銅(Ⅱ)の溶解度積 K_{sp} は 6.0×10^{-30} (mol/L)² とする。また、硫化水素は 2 段階に電離し、25℃における第 1 段階の電離定数は 9.6×10^{-8} mol/L、第 2 段階の電離定数は 1.3×10^{-14} mol/L とする。 [] mol/L

5 気体の化合物 A と気体の化合物 B が容器内で、



の平衡状態にある。A および B は理想気体である。濃度平衡定数 K_c は A のモル濃度 [A] と B のモル濃度 [B] を用いて、

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]} \quad \dots (2)$$

と表される。一方、式(1)の反応において、圧平衡定数 K_p は A の分圧 p_A と B の分圧 p_B を用いて、

$$K_p = \frac{(p_B)^2}{p_A} \quad \dots (3)$$

で与えられ、濃度平衡定数 K_c と気体定数 R および絶対温度 T を用いて、

$$K_p = K_c R T \quad \dots (4)$$

と表される。また、式(1)の反応において、モル分率平衡定数 K_x は A のモル分率 x_A と B のモル分率 x_B を用いて、

$$K_x = \frac{(x_B)^2}{x_A} \quad \dots (5)$$

で与えられ、圧平衡定数 K_p および全圧 p を用いて、

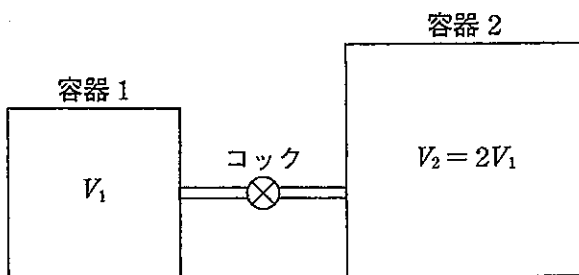
$$K_x = \frac{K_p}{p} \quad \dots (6)$$

と表される。

図に示すように、体積 V_1 の容器 1 と体積 V_2 の容器 2 が開閉できるコックを備えた配管で接続されている。容器 1 と容器 2 の内部は常に一定の絶対温度 T に保たれている。また、 $V_2 = 2V_1$ であり、接続配管内部およびコックの内部の体積は無視できるものとする。最初、コックは閉じられており、容器 1 と容器 2 の内部は空である。

コックを閉じたまま、容器 1 内に A と B の混合気体を注入して、式(1)の反応が平衡状態に達したときに容器 1 内の A のモル分率 x_A と B のモル分率 x_B が等しくなるようにしたい。 $x_A = x_B$ のとき、モル分率平衡定数 K_x は $\frac{1}{2}$ であるから、平衡状態において容器 1 内の全圧 p が K_p の $\frac{1}{2}$ 倍となるまで混合気体を注入すればよい。

容器 1 内の全圧 p を K_p の $\frac{1}{2}$ 倍にした後、コックを徐々に開いた。式(1)の反応が平衡状態に達したとき、容器 1 および容器 2 に含まれる A の物質の合計は、コックを開く直前に容器 1 に含まれていた A の物質の $\frac{3}{2}$ 倍になる。



問 1 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{3}{2}$ にあてはまる適切な式を答えよ。

問 2 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ にあてはまる適切な数値を答えよ。

問3 か にあてはまる適切な数値を答えよ。

6 酸化還元滴定を行うために以下の溶液を調製した。

溶液 A : 0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液。

溶液 B : ある物質量のヨウ化カリウム KI とヨウ素 I_2 を水に溶かして 1.00 L とした水溶液。

次に以下の実験を行った。

実験 1 : 溶液 B から 250 mL を取り、水を加えて希釈し 1.00 L とした。ここから 100 mL を取り、これに溶液 A を滴下した。溶液が淡黄色になったところでデンプン溶液を数滴加えると、溶液は青紫色になった。さらに、溶液 A を滴下し、溶液が無色になったところで、滴下をやめた。滴下した溶液 A の全量は、15.7 mL であった。

実験 2 : 少量の硫化鉄(II)に希硫酸をゆっくり加えて、気体 C を発生させた。溶液 B から 250 mL を取り、この溶液に気体 C をゆっくり通して、反応させた。この溶液に水を加えて希釈し 1.00 L とした。ここから 100 mL を取り、これに溶液 A を滴下した。溶液が淡黄色になったところでデンプン溶液を数滴加えると、溶液は青紫色になった。さらに溶液 A を滴下し、溶液が無色になったところで、滴下をやめた。滴下した溶液 A の全量は、10.2 mL であった。

ア 実験 1, 2 では、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムが反応し、テトラチオン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ が生じる。この化学反応式を記せ。

[]

イ 実験 2 で気体 C とヨウ素との間で起こる反応を化学反応式で記せ。また、反応の前後で酸化数が変化したすべての元素を反応の前後の酸化数とともに記せ。

化学反応式 []

酸化数が変化した元素 [] : []

[] : []

ウ 溶液 B を調製するときに溶かしたヨウ素の物質量は何 mol か、有効数字 3 桁で答えよ。 [] mol

エ 実験 2 で反応した気体 C の物質量は何 mol か、有効数字 3 桁で答えよ。

[] mol

オ 各滴定に用いたビュレットの最小目盛りは 0.1 mL であり、滴下した溶液の量には、 ± 0.05 mL 以内の誤差があるとする。このビュレットを用いた場合、実験に用いる各溶液の濃度を変えると、求められる気体 C の物質量の誤差の範囲に影響が及ぶことがある。以下に挙げた (1)~(4) の中で、求められる気体 C の物質量の誤差の範囲が最も狭くなるものを選び、その理由を述べよ。 []

【理由】

- (1) 溶液 A のチオ硫酸ナトリウムの濃度を 2 倍にする。
- (2) 溶液 A のチオ硫酸ナトリウムの濃度を 0.5 倍にする。
- (3) 溶液 B のヨウ素の濃度を 2 倍にする。
- (4) 溶液 B のヨウ素の濃度を 0.5 倍にする。