

化 学

【注意】化学 問題 I, IIに解答するに当たって, 必要があれば次の値を用いよ。

原子量 : H=1.0, C=12.0, O=16.0, Ne=20.2, S=32.1, Ni=58.7, Cu=63.5, Pt=195.1, Au=197.0

気体定数 : $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

ファラデー定数 : $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

化学 問題 I

以下の操作1～操作3についての文章を読み, 問1～問7に答えよ。なお, 必要に応じてエタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の蒸気圧曲線(図)を利用せよ。気体状態のエタノールとネオン Ne は, いずれも理想気体の状態方程式にしたがい, 凝縮により生じた液体の体積は無視できるものとする。ネオンは操作1～操作3の条件下において常に気体として存在している。 $1 \text{ kPa} = 1 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。

操作1 質量や摩擦を無視できるピストン付きの真空容器に, エタノールとネオンをそれぞれ $2.000 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ずつ入れ, 内容積を 831 mL , 容器内の温度を 350.0 K に保った。

操作2 操作1の後, ピストンを固定し, 内容積を 831 mL に保ったまま, 容器内の温度を 350.0 K からゆっくりと下げていった。

操作3 操作1の後, ピストンを自由に可動できる状態にし, 容器内外の圧力を 92.0 kPa にした。その後, この圧力を保ったまま, 容器内の温度を 350.0 K からゆっくりと下げていった。

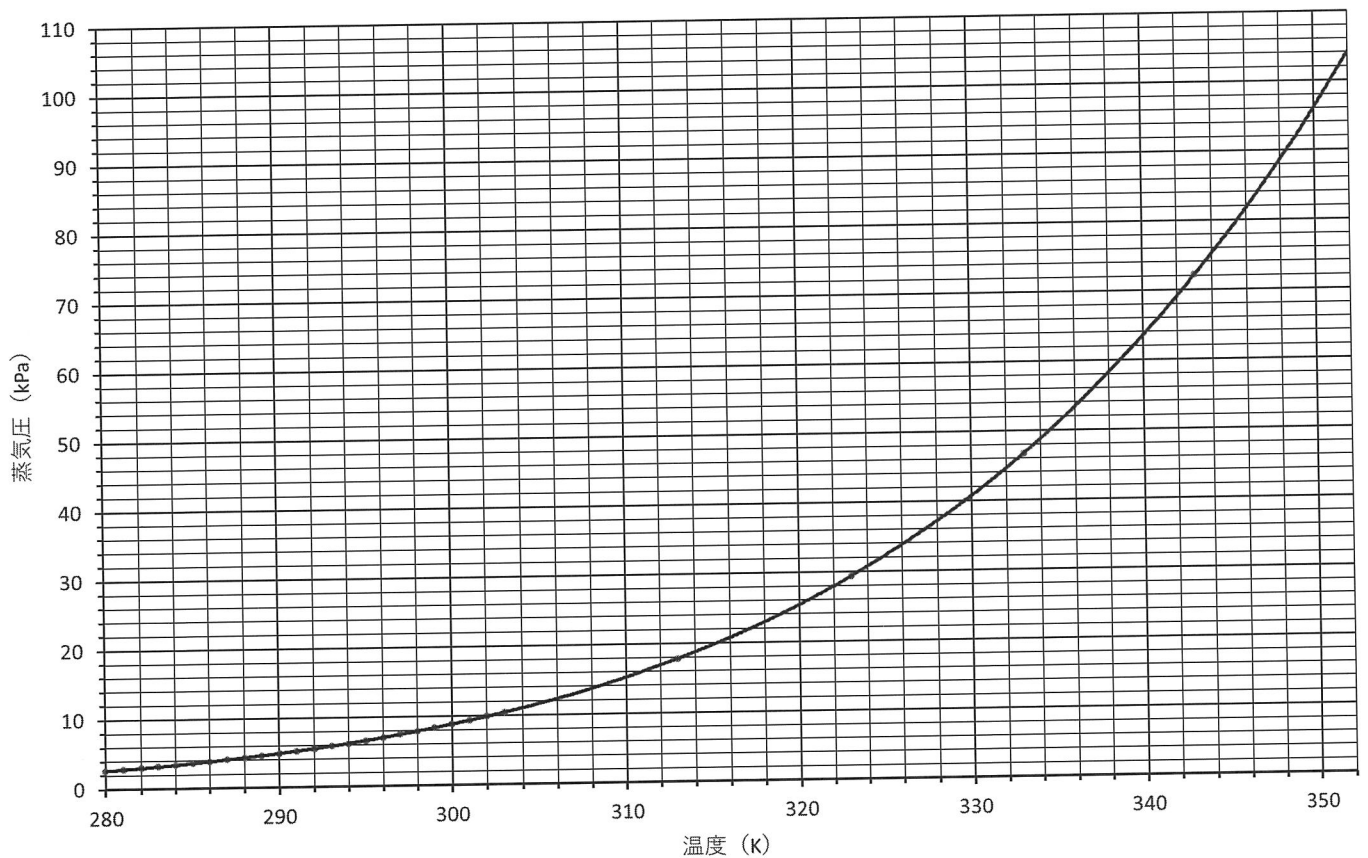


図 エタノールの蒸気圧曲線

化 学

問1. 操作1において、容器内のエタノールの分圧は何 kPa か。有効数字3桁で答えよ。

問2. 操作2において、温度をゆっくりと下げていったとき、エタノールの凝縮が始まる温度は何 K か。最も適当なものを、次の(ア)～(フ)から1つ選び、記号で答えよ。

- | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| (ア) 280.3 K | (イ) 284.8 K | (ウ) 288.3 K | (エ) 292.8 K | (オ) 296.3 K | (カ) 300.8 K |
| (キ) 304.3 K | (ク) 308.8 K | (ケ) 310.3 K | (コ) 313.8 K | (サ) 314.3 K | (シ) 317.8 K |
| (ス) 318.3 K | (セ) 321.8 K | (ソ) 324.3 K | (タ) 325.8 K | (チ) 328.3 K | (ツ) 329.8 K |
| (テ) 330.3 K | (ト) 333.8 K | (ナ) 336.3 K | (ニ) 337.8 K | (ヌ) 340.3 K | (ネ) 341.8 K |
| (ノ) 342.3 K | (ハ) 344.8 K | (ヒ) 348.3 K | (フ) 349.8 K | | |

問3. 操作2において、温度が 330.0 K になったとき、容器内のエタノールの分圧は何 kPa か。最も適当なものを、次の(ア)～(ホ)から1つ選び、記号で答えよ。

- | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| (ア) 30.2 kPa | (イ) 30.8 kPa | (ウ) 32.4 kPa | (エ) 33.0 kPa | (オ) 34.6 kPa | (カ) 35.2 kPa |
| (キ) 36.8 kPa | (ク) 37.4 kPa | (ケ) 39.0 kPa | (コ) 40.6 kPa | (サ) 42.2 kPa | (シ) 42.8 kPa |
| (ス) 44.4 kPa | (セ) 45.0 kPa | (ソ) 46.6 kPa | (タ) 47.2 kPa | (チ) 48.8 kPa | (ツ) 49.4 kPa |
| (テ) 51.0 kPa | (ト) 51.6 kPa | (ナ) 53.2 kPa | (ニ) 53.8 kPa | (ヌ) 55.4 kPa | (ネ) 56.0 kPa |
| (ノ) 57.6 kPa | (ハ) 58.8 kPa | (ヒ) 63.2 kPa | (フ) 66.0 kPa | (ヘ) 68.2 kPa | (ホ) 69.8 kPa |

問4. 操作2において、温度が 330.0 K になったとき、容器内の気体の全圧は何 kPa か。有効数字3桁で答えよ。なお、解答に当たって必要があれば、問3で選んだ解答の値を用いよ。

問5. 操作2において、温度が 330.0 K になったとき、容器内に液体として存在しているエタノールの物質量は何 mol か。有効数字3桁で答えよ。なお、解答に当たって必要があれば、問3で選んだ解答の値を用いよ。

問6. 操作3において、温度をゆっくりと下げていったとき、エタノールの凝縮が始まる温度は何 K か。最も適当なものを、次の(ア)～(ヤ)から1つ選び、記号で答えよ。

- | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| (ア) 280.8 K | (イ) 284.8 K | (ウ) 288.8 K | (エ) 292.8 K | (オ) 296.8 K | (カ) 300.8 K |
| (キ) 304.8 K | (ク) 308.8 K | (ケ) 312.8 K | (コ) 316.8 K | (サ) 320.8 K | (シ) 322.8 K |
| (ス) 324.8 K | (セ) 326.8 K | (ソ) 328.8 K | (タ) 329.8 K | (チ) 330.8 K | (ツ) 331.8 K |
| (テ) 332.8 K | (ト) 333.8 K | (ナ) 334.8 K | (ニ) 335.8 K | (ヌ) 336.8 K | (ネ) 337.8 K |
| (ノ) 338.8 K | (ハ) 339.8 K | (ヒ) 340.8 K | (フ) 341.8 K | (ヘ) 342.8 K | (ホ) 343.8 K |
| (マ) 344.8 K | (ミ) 345.8 K | (ム) 346.8 K | (メ) 347.8 K | (モ) 348.8 K | (ヤ) 349.8 K |

問7. 操作3において、温度が 330.0 K になったとき、容器内に液体として存在しているエタノールの物質量は何 mol か。有効数字3桁で答えよ。なお、解答に当たって必要があれば、問3で選んだ解答の値を用いよ。

化 学

化学 問題 II

次の【1】、【2】の文章を読み、問1～問11に答えよ。

【1】銅は、周期表の第(①)周期、(②)族に属する(あ)元素である。銅の単体は、天然に存在することもあるが、多くは原料鉱石である(③)(主成分 CuFeS_2) から、次のような過程を経て得られる。溶鉱炉に(③)、ケイ砂、石灰石、コークスを入れて強熱すると、硫化銅(I)が得られる。この硫化銅(I)を転炉に移して空気を吹き込みながら加熱すると、純度99%程度の粗銅が得られる。⁽ⁱ⁾粗銅は、不純物として他の金属を少量含んでおり、純銅を得るためには、粗銅を電解精錬しなければならない。銅の電解精錬は、(④)極に粗銅板、(⑤)極に純銅板、電解液に硫酸銅(II)の硫酸酸性水溶液を用い、0.3V程度の低い電圧でおこなう。

⁽ⁱⁱ⁾銅の単体は、面心立方格子の結晶構造をもつ金属であり、赤味を帯びた金属光沢を示し、たたくと薄く広がる(⑥)性、強く引っ張ると細く伸びる(⑦)性という性質をもつ。また、銅の電気伝導性は、室温において、金属の単体の中では(⑧)について2番目に大きいために、電線などに用いられる。銅を空気中で加熱すると黒色の(A)となり、さらに1000℃以上で加熱すると赤色の(B)となる。銅は、室温の乾燥した空気中では酸化されにくい、長く風雨にさらされると、表面に(⑨)とよばれるさびを生じる。この主成分は、塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ や塩基性硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ などである。また、⁽ⁱⁱⁱ⁾銅は塩酸、希硫酸には溶けないが、(⑩)力の強い熱濃硫酸、希硝酸、濃硝酸には、それぞれ気体を発生して溶ける。

硫酸銅(II)水溶液に濃アンモニア水を少量ずつ加えていくと、はじめに青白色の(C)の沈殿が生成する。さらに濃アンモニア水を加えていくと、沈殿が溶解して(⑪)色の溶液となる。^(iv)これは正方形の錯イオンである(D)が生成したためである。この溶液は(⑫)試薬とよばれ、セルロースを溶かし、粘性の大きなコロイド溶液をつくる。このコロイド溶液を細孔から希硫酸中に押し出すと、(⑬)とよばれる再生繊維が得られる。この繊維は光沢があり、感触が滑らかなので、衣類の裏地などに利用される。また、硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウムと酒石酸ナトリウムカリウムの混合水溶液を加えた溶液は(⑭)液とよばれ、還元性の有機化合物の検出に用いられる。

日常生活に使われる銅の多くは他の金属との合金である。銅とスズ(2~35%)の合金は(⑮)とよばれ、錆びにくく、その用途は、美術品、釣鐘、十円硬貨などである。また、銅と亜鉛(30~45%)の合金は(⑯)とよばれ、延ばしたり曲げたりしやすく、その用途は、楽器、仏具、五円硬貨などである。

問1. (①)～(⑯)に入る最も適切な語句、物質の名称、数字をそれぞれ記せ。

問2. (A)～(D)に入る物質を化学式でそれぞれ記せ。

問3. (D)の錯イオンの名称を記せ。

問4. (あ)に入る語句として最も適当なものを、次の(ア)～(エ)から1つ選び、記号で記せ。

(ア)アルカリ金属 (イ)アルカリ土類金属 (ウ)典型 (エ)遷移

問5. 下線部(i)に関連して、銅の電解精錬を次の条件でおこなった。次の(1)～(4)に答えよ。

粗銅板を(④)極、不純物を含まない純銅板を(⑤)極とし、電解液には十分な濃度の硫酸銅(II)の硫酸酸性水溶液1.00Lを用い、適切な電圧により銅の電解精錬をおこなった。その際、 $1.93 \times 10^3 \text{C}$ の電気量を与えた。(④)極の粗銅板には、不純物としてニッケル、白金、金が含まれ、粗銅板の各金属の物質量の比は、 $\text{Cu}:\text{Ni}:\text{Pt}:\text{Au} = 98.500:0.500:0.600:0.400$ であった。ただし、与えられた電気量は、全て金属の酸化還元反応に用いられ、(⑤)極では銅のみが析出した。また、電解精錬前後において、(④)極板内の各金属の物質量の比、電解液の体積や温度はいずれも変化しなかったものとする。

化 学

(1) 電解精錬の進行にともない、電解液中の銅(Ⅱ)イオンとニッケル(Ⅱ)イオンの物質量はそれぞれどうなるか。次の(ア)～(ケ)の組み合わせのうち、最も適当なものを1つ選び、記号で記せ。

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)	(ケ)
銅(Ⅱ)イオン	増加する	増加する	増加する	減少する	減少する	減少する	変化しない	変化しない	変化しない
ニッケル(Ⅱ)イオン	増加する	減少する	変化しない	増加する	減少する	変化しない	増加する	減少する	変化しない

(2) 電解精錬終了後、(⑤) 極の純銅板の質量は、放電開始前と比較して何 g 増加するか。有効数字 3 桁で答えよ。

(3) 電解精錬終了後、(④) 極の下に沈殿物がみられるが、一般にこの沈殿物は何とよばれるか。

(4) 電解精錬後の電解液のニッケル(Ⅱ)イオン濃度は何 mol/L か。有効数字 3 桁で答えよ。

問 6. 下線部 (ii) に関連して、単位格子の一边の長さ L (cm) の面心立方格子の構造をもつモル質量 M (g/mol) の原子からなる結晶がある。アボガドロ定数を N_A (/mol) としたとき、この結晶の密度 d (g/cm³) を L , M , N_A を含む式で表せ。ただし、結晶内の原子はすべて同じ半径をもつ球と仮定する。

問 7. 下線部 (iii) において、銅が希硝酸に溶解するときの反応を化学反応式で表せ。

問 8. 下線部 (iv) における (D) を含む水溶液を加熱すると、錯イオン中の配位子の半数が水分子と置き換わった錯イオンが生成する。ただし、水分子と置き換わっても、正方形は維持されるものとする。生成される錯イオンには何種類の異性体が存在するか。数字を記せ。なお、異性体が存在しない場合は、「存在しない」と記せ。

【2】 ^(v) 硫酸銅(Ⅱ)水溶液を徐々に冷却したところ、青色の結晶が析出した。この結晶を取り出して、室温で乾燥させ、そのうち 100 mg を電気炉にて徐々に加熱しながら質量を測定したところ、下の図の結果を得た。

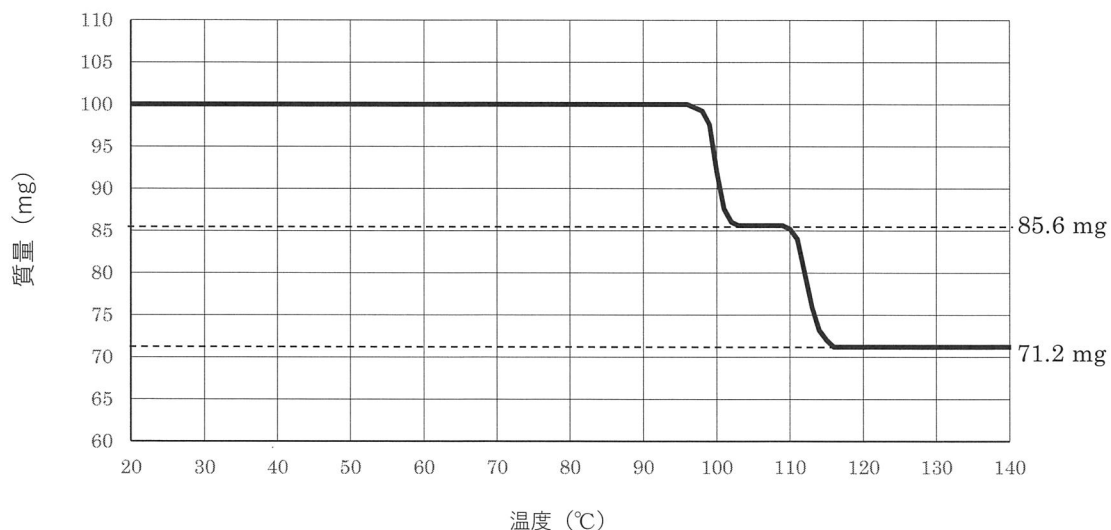


図 温度上昇に伴う質量変化

問 9. 下線部 (v) において得られた結晶の化学式を記せ。

問 10. 温度 107°C まで加熱したときに得られる物質の化学式を記せ。

問 11. 温度 130°C まで加熱したときに得られる物質の化学式を記せ。