

1 電気陰性度とイオン化エネルギー [2013 京都大]

分子や結晶における化学結合について考えよう。化学結合の性質を表す量の1つに電気陰性度がある。電気陰性度を最初に提案したポーリングによれば、結合している2つの原子AおよびBに対して、結合A-A, B-B, A-Bの結合エネルギーをそれぞれ、 $E(A-A)$, $E(B-B)$, $E(A-B)$ とおくと、原子AとBの電気陰性度の差の絶対値は

$$\Delta E = E(A-B) - \frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)]$$

の平方根 $\sqrt{\Delta E}$ に比例する。表にいくつかの結合の結合エネルギーを示す。表に与えられた元素のうち、電気陰性度が最も小さい元素はHである。このことから、表の元素のうち電気陰性度の最も大きい元素はアであることがわかる。このとき、H原子と

ア原子とからなる結合に対して、 $\Delta E = \text{イ}$ [] kJ/mol である。

電気陰性度はイオン化エネルギーならびに電子親和力とも関係している。原子のイオン化エネルギーは、原子が電子を {イ: ① 得て, ② 失って} イオンに変わる反応の際に {ウ: ① 必要な, ② 放出する} エネルギーである。電子親和力は、原子が電子を {エ: ① 得て, ② 失って} イオンに変わる反応の際に {オ: ① 必要な, ② 放出する} エネルギーである。よって、イオン化エネルギーが {カ: ① 大きく, ② 小さく}, 電子親和力が {キ: ① 大きく, ② 小さい} 元素ほど電気陰性度は大きくなる傾向がある。

結合している2つの原子の電気陰性度の差が大きいほど電荷のかたよりは大きくなり、その結合は極性をもつようになる。多原子分子では、分子の極性はその構造にも依存する。たとえば、① H-O 結合も C=O 結合も極性をもつが、H₂O は極性分子であるものの、CO₂ は無極性分子であり、CO₂ 分子は弱いファンデルワールス力で結びついて、低温で分子結晶を生じる。CO₂ の分子結晶は面心立方格子を形成し、C 原子が単位格子の頂点と面心を占めている。ある条件における CO₂ 結晶の単位格子の辺の長さは 0.56 nm (1 nm = 10⁻⁹ m) であった。この結晶において、1つの CO₂ 分子に含まれる C 原子から最も近い位置に存在する C 原子までの距離は ② [] nm である。また、この CO₂ 結晶の密度は ③ [] g/cm³ である。(C = 12.0, O = 16.0, $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ /mol)

結合	結合エネルギー [kJ/mol]	結合	結合エネルギー [kJ/mol]
H-H	4.3 × 10 ²
F-F	1.5 × 10 ²	H-F	5.7 × 10 ²
Cl-Cl	2.4 × 10 ²	H-Cl	4.3 × 10 ²
Br-Br	1.9 × 10 ²	H-Br	3.6 × 10 ²
I-I	1.5 × 10 ²	H-I	2.9 × 10 ²

- 問1 アに適切な元素記号を記入せよ。
 問2 {イ}~{キ}について、{ }内の適切な語句を選べ。
 問3 Ⅰ~Ⅲに適切な数値を有効数字2桁で記入せよ。
 問4 下線部①について、そのようになる理由を50~80字で記せ。

2 イオン結晶と分子結晶 [2015 東北大]

①イオン結晶である物質は、水に溶けやすいものが多い。たとえば、塩化ナトリウム NaCl の結晶が水に溶解するのは、Na⁺ や Cl⁻ と水分子との間に静電的な引力がはたらくことにより、②イオンが水分子と結びつき、水中に分散するためである。

一方、エタノールは非電解質であるが、ヒドロキシ基をもつため、③この部分が水分子と結合をつくりやすく、水によく溶ける。このように、④分子からなる物質にも、水に溶けやすいものがある。

- 問1 下線部 a) に関して、イオン結晶やイオンに関する以下の記述のうち、正しいものをすべて選べ。 []
 (ア) ナトリウムイオン Na⁺ のイオン半径は、ナトリウム Na の原子半径よりも大きい。
 (イ) イオン結晶である硫酸バリウムは、溶解度積が小さいため水に溶けにくい。
 (ウ) イオン結晶である物質を溶解した水溶液の電気分解において、電極で反応するのは、イオンのみである。
 (エ) 水溶液では、溶媒である水も一部が電離してイオンを生じているが、この電離は低温ほど起こりにくい。
 (オ) ハロゲン化ナトリウム NaF, NaCl, NaBr の結晶では、ハロゲン化物イオンのイオン半径が大きいものほど融点が低い。

- 問2 下線部 b) に関して、この現象の名称を書け。 []
 問3 下線部 c) に関して、この結合の名称を書け。 []
 問4 下線部 d) に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 極性分子を以下の選択肢からすべて選べ。 []
 (ア) 四塩化炭素 (イ) 硫化水素 (ウ) 二酸化炭素 (エ) アンモニア
 (2) 分子結晶あるいは分子に関する以下の記述のうち、正しいものをすべて選べ。 []
 (ア) 分子結晶である物質は、イオン結晶である物質に比べて融点が高いものが多い。
 (イ) 分子からなる物質では、固体は液体より密度が小さいものが多い。
 (ウ) 二原子分子 F₂, Cl₂, Br₂, I₂ では、分子量が大きいものほど、分子間力が強い。
 (エ) 分子結晶である物質は、電気伝導性を示さないものが多い。

問5 混合物から目的とする物質を適当な溶媒に溶かし出して分離する操作を何というか。その名称を書け。 []

3 限界半径比 [2014 京都大]

硫化亜鉛 (ZnS) の結晶構造を図1に示す。比較のため、塩化ナトリウム (NaCl) の結晶構造を図2に示す。両者ともイオン結晶に分類され、各図には各イオンの配置が描かれている。どちらの結晶においても陰イオンが面心立方格子を形成し、陽イオンがそれぞれ異なる位置を占めている。まず NaCl 結晶において、あるナトリウムイオンに着目する。ナトリウムイオンの周囲にある最も近い塩化物イオンとナトリウムイオンの数は、それぞれ ① [] 個と ② [] 個である。次に ZnS 結晶において、ある亜鉛イオンに着目する。亜鉛イオンの周囲にある最も近い硫化物イオンと亜鉛イオンの数は、それぞれ ③ [] 個と ④ [] 個である。

一般にイオン結晶の構造は、その構成イオンのイオン半径に応じて制限される。たとえば図2に示すような NaCl 型の構造がイオン半径に応じて制限される様子を図3に示す。図3はイオンの接し方を表しており、陽イオンと陰イオンが接するとき結晶は安定であるが、陽イオンの半径 (r⁺) が陰イオンの半径 (r⁻) に比べて極端に小さくなると、陰イオンと陰イオンが接して不安定になる。このような場合、NaCl 型の結晶構造はとれない。

NaCl 型の結晶構造がとれるのは、陽イオンと陰イオンの半径比 $\frac{r^+}{r^-} > \text{⑤ []}$ のときである (ただし、 $r^+ < r^-$)。⑥この [e] が NaCl 型構造の限界半径比とよばれる値である。

- 問1 a)~d) にあてはまる適切な整数を答えよ。
 問2 e) にあてはまる適切な数値を答えよ。(√2 = 1.41, √3 = 1.73)
 問3 下線部①に関して、図1に示すような ZnS 型構造の限界半径比を求め、適切な数値を答えよ。 []

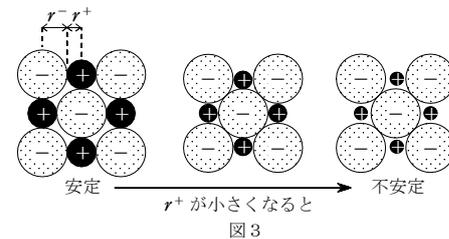
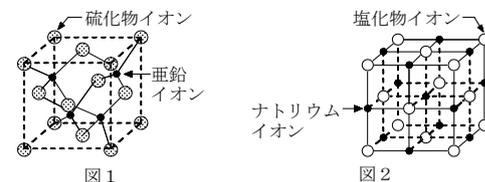


図3

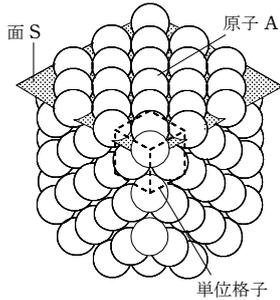
4 銅の結晶 [2015 慶応義塾大]

次の文章を読み、(ア) (オ) (カ) には有効数字3桁の数値、(イ) (ウ) には整数、(エ) には適切な語句を入れよ。(Cu=63.5, Zn=65.4, $\sqrt{2}=1.41$, $\sqrt{3}=1.73$)

銅の単体は面心立方格子の結晶構造をとる。銅の原子半径の2倍の長さを D nm とすれば、銅の単位格子の辺の長さは、

(ア) $\square \times D$ nm となる。銅の結晶の内部に

位置する原子の配位数は、(イ) \square である。一方、銅の結晶の表面に位置する原子では配位数が減少し、触媒としての活性をもつ。例えば、結晶の表面に位置する原子の中心が図の面 S 上にある場合、原子 A の配位数は、(ウ) \square である。銅の結晶を塊状から粉末状にすると、表面に位置する原子の割合が (エ) \square なるので、銅の表面で進む触媒反応の反応速度は、(オ) \square なる。また、銅は亜鉛と合金を作ることが知られている。亜鉛の原子半径は銅の原子半径の1.04倍である。銅と亜鉛の原子の個数比が1:1の合金を考える。この合金は、塩化セシウム型の配列で銅原子と亜鉛原子が互いに接した構造をとるものとする。このとき、合金の単位格子の辺の長さは、(カ) $\square \times D$ nm となる。銅と亜鉛の合金中の銅の含有量は、合金を酸で溶解して Cu^{2+} 濃度を測定することにより求まる。銅と亜鉛の原子の個数比が2:1である銅と亜鉛からなる合金 50.0 mg を酸ですべて溶解した。この溶液全量を 100 mL のメスフラスコに移し、標線まで水を加えてよく振り混ぜた。この溶液の Cu^{2+} 濃度は、(ク) \square mol/L となる。



銅の単体は面心立方格子の結晶構造をとる。銅の原子半径の2倍の長さを D nm とすれば、銅の単位格子の辺の長さは、(ア) $\square \times D$ nm となる。銅の結晶の内部に位置する原子の配位数は、(イ) \square である。一方、銅の結晶の表面に位置する原子では配位数が減少し、触媒としての活性をもつ。例えば、結晶の表面に位置する原子の中心が図の面 S 上にある場合、原子 A の配位数は、(ウ) \square である。銅の結晶を塊状から粉末状にすると、表面に位置する原子の割合が (エ) \square なるので、銅の表面で進む触媒反応の反応速度は、(オ) \square なる。また、銅は亜鉛と合金を作ることが知られている。亜鉛の原子半径は銅の原子半径の1.04倍である。銅と亜鉛の原子の個数比が1:1の合金を考える。この合金は、塩化セシウム型の配列で銅原子と亜鉛原子が互いに接した構造をとるものとする。このとき、合金の単位格子の辺の長さは、(カ) $\square \times D$ nm となる。銅と亜鉛の合金中の銅の含有量は、合金を酸で溶解して Cu^{2+} 濃度を測定することにより求まる。銅と亜鉛の原子の個数比が2:1である銅と亜鉛からなる合金 50.0 mg を酸ですべて溶解した。この溶液全量を 100 mL のメスフラスコに移し、標線まで水を加えてよく振り混ぜた。この溶液の Cu^{2+} 濃度は、(ク) \square mol/L となる。

5 二酸化炭素の三態 [2012 東京医科歯科大]

必要があれば、以下の数値を用いよ。原子量: C=12.0, O=16.0, 気体定数: $R=8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, アボガドロ定数: $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

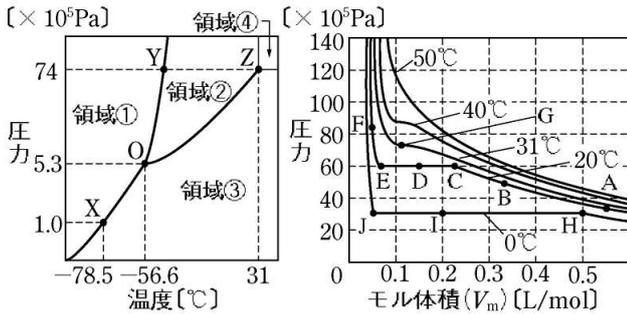


図1 二酸化炭素の状態図

図2 二酸化炭素の等温線図

図1は二酸化炭素の状態図である。この図を用いると、圧力と温度により二酸化炭素が固体、液体、気体のどの状態をとるかを知ることができる。図2は二酸化炭素に関する圧力とモル体積 (V_m) の関係を様々な温度で表した等温線を示している。20℃の等温線に注目すると、点Aでは容器内の二酸化炭素は気体である。ピストンで加圧して点Bまで圧縮する間はボイルの法則にほぼ従い、圧力は増加する。ところが、点Cからはそれ以上圧力を上げなくてもピストンを押し込むことができ、点Dを通って点Eまで進む。点Eから点Fまで圧縮するにはさらに大きな圧力が必要となる。次に31℃の等温線に着目すると、圧力の増加によって点Gに達すると気体はすべて液化してしまう。この温度を臨界温度といい、点Gは臨界点と呼ばれる。31℃よりも高い温度ではどんなに圧力を加えても気体を液化することはできない。このとき気体と液体の区別がつかなくなることから、超臨界状態と呼ばれる。二酸化炭素の超臨界流体は、コーヒー豆のカフェイン抽出などに利用されている。

(1) 図1の実線で囲まれる領域③、領域④、曲線OY、点Oはそれぞれどのような状態か。(ア)~(ケ)の中から1つずつ選べ。

領域③(), 領域④(), 曲線OY(), 点O()

- (ア) 固体のみが存在する状態 (イ) 液体のみが存在する状態
- (ウ) 気体のみが存在する状態 (エ) 固体と液体が共存している状態
- (オ) 固体と気体が共存している状態 (カ) 液体と気体が共存している状態
- (キ) 固体、液体、気体が共存している状態 (ク) 液体と気体の区別がつかない状態
- (ケ) (ア)~(ク)に該当するものはない。

(2) 図2の点Dおよび点Fは図1のどこに相当するか。(ア)~(カ)の中から1つずつ選べ。点D(), 点F()

- (ア) 領域① (イ) 領域② (ウ) 領域③ (エ) 曲線OX上
- (オ) 曲線OY上 (カ) 曲線OZ上

(3) 20℃における二酸化炭素の蒸気圧は次のどれが最も近いか。(ア)~(オ)の中から1つ選べ。また、それを選んだ理由を説明せよ。 (),

理由

- (ア) $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ (イ) $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ (ウ) $4 \times 10^6 \text{ Pa}$ (エ) $5 \times 10^6 \text{ Pa}$
- (オ) $6 \times 10^6 \text{ Pa}$

(4) 0℃において容器内に二酸化炭素が44.0 g 入っている。点H ($V_m=0.50 \text{ L/mol}$ とする) から点J ($V_m=0.050 \text{ L/mol}$ とする) になったとき、体積は何%に圧縮されたか。有効数字2桁で求めよ。 () %

(5) 問(4)と同様に0℃において容器内に二酸化炭素が44.0 g 入っている。圧縮して点Hから点Iに到達した。このとき容器内には液体の二酸化炭素は何g含まれるか。有効数字3桁で求めよ。 () g

6 密閉容器内の圧力と水蒸気圧 [2006 名古屋大]

次の文章を読んで、(1)~(4)に答えよ。

ただし、水蒸気および窒素は理想気体とみなし、窒素の水への溶解は無視する。また、解答は有効数字2桁で記せ。必要ならば、以下の気体定数の値を用いよ。 $R=8.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

一定の温度に保たれたピストン付き容器がある。この容器に水および窒素を物質量の比2:1の割合で入れ、平衡になるまで放置した。次に、平衡が保たれるように注意しながら、容器の容積を1.0 Lから5.0 Lまで変化させた。このとき、容器内部の圧力は図1のように変化した。なお、水の体積は、容器の容積に比べて十分小さいので、無視してよい。

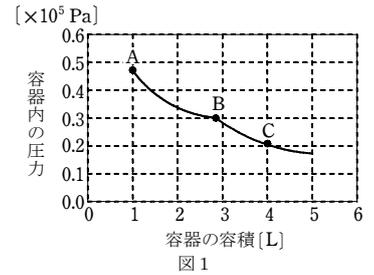


図1

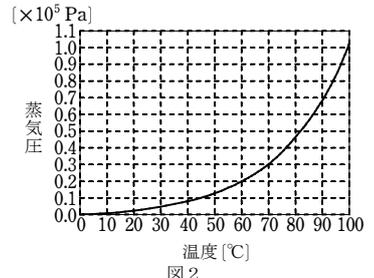


図2

(1) 図1のA点、B点、C点それぞれにおける水蒸気分圧は何Paか。

ただし、水の蒸気圧は、温度によって図2のように変化する。

A点: () Pa, B点: () Pa, C点: () Pa

(2) 容器の温度は何℃か。 () °C

(3) 容器に入れた水は何 molか。 () mol

(4) 容器の容積を1.0 Lから5.0 Lまで変化させたとき、容器内の水が吸収した熱量は何kJか。ただし、水の蒸発熱は41 kJ/molとし、水が吸収した熱はすべて水の蒸発に使われるものとする。 () kJ

7 気液平衡と平衡定数 [2004 京大]

次の文を読んで、問い(1)~(5)に答えよ。

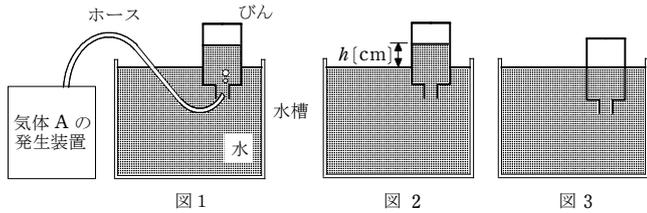
気体発生装置を用いて発生させた物質質量 N [mol] の気体 A を図 1 に示すようにびんの中に捕集したのち、ホースを水槽から抜いた。その後、温度 T [K] に保ち、びんを動かさず十分な時間保持すると、びんの中には新たに気体 A_2 が生成し、次の平衡が達成された。



このとき、びんの中の気体部分の体積は V [L]、圧力 P [Pa] であった (図 2)。

次に、同じ温度 T [K] で、反応 (1) の平衡が達成されている状態を保ちながら、びんをゆっくりと押し下げて、びんの中の水面と水槽の水面を一致させた (図 3)。

ただし、びんの中の水の気液平衡は常に成り立っているものとする。気体 A、 A_2 はともに水に溶けず、水蒸気、気体 A、 A_2 はすべて理想気体と考えてよい。また、大気圧を P_0 [Pa]、温度 T [K] での水蒸気圧を P_w [Pa]、水の密度を d_w [g/cm³]、気体定数を R [L·Pa/(K·mol)] とする。



(1) 図 2 におけるびんの中の水面と水槽の水面との差 h [cm] を、水銀の密度 d [g/cm³] および本文中の記号 (N , T , V , P , P_0 , P_w , d_w , R) のうちで適切なものを用いて表せ。ただし、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} = \text{水銀柱 } 760 \text{ mm}$ の圧力とする。

(2) 下線部 a において、びんの中にある気体 A の物質質量 N_1 [mol] を、本文中の記号のうちで適切なものを用いて表せ。

(3) 下線部 a において、反応 (1) の平衡定数 K [1/(mol/L)] を、 N , N_1 , V を用いて表せ。

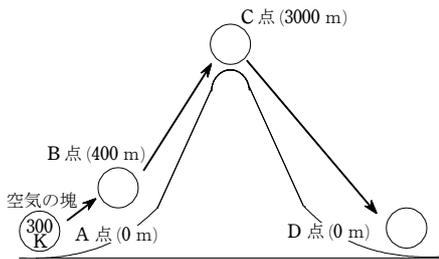
(4) 温度が一定ならば平衡定数 K が一定であるとして、下線部 b において、びんの中の水面と水槽の水面を一致させたとき、びんの中にある気体 A の物質質量 N_2 [mol] を、 K および本文中の記号のうちで適切なものを用いて表せ。

(5) N_1 と N_2 の関係について適切なものを、次の(ア)~(ウ)のうちから 1 つ選べ。

- (ア) $N_1 > N_2$ (イ) $N_1 = N_2$ (ウ) $N_1 < N_2$

8 気体の体積・温度変化と蒸気圧 [2007 東京工業大]

フェーン現象は、水蒸気を多く含んだ空気が山の斜面にそって上昇する際に雨が降り、山を越えて下降する際に気温が高くなる現象である。この現象のある空気塊を使って考える。この空気塊はまわりの空気と混じり合わないで上昇、下降する。また、まわりの空気と熱のやりとりをせず、まわりの空気の温度の影響を受けない。空気塊は上昇すると膨張し、その温度が下がる。空気塊が上昇する際、ある地点で水蒸気が飽和蒸気圧に達する。さらに上昇すると水蒸気が凝縮して水滴となり、空気塊から分離する。空気塊は下降すると圧縮され、その温度が上がる。



空気塊が、次の条件に従って、図のように A 点から D 点に移動したとする。下の問いに答えよ。ただし、窒素、酸素、水蒸気はそれぞれ理想気体として取り扱い、気体定数は $83.1 \text{ hPa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 、各元素の原子量は、 $\text{H} = 1.0$, $\text{N} = 14$, $\text{O} = 16$ とする。

(ア) A 点において、空気塊は 80.0 mol の窒素、20.0 mol の酸素、3.00 mol の水蒸気からなり、温度は 300 K である。A 点と D 点における空気塊の圧力は 1000 hPa である。

(イ) 空気塊は高さ 400 m の B 点で飽和蒸気圧に達し、3000 m の C 点を越え、D 点まで下降する。水蒸気の凝縮は B 点から C 点で起こる。

(ウ) 空気塊の圧力は、100 m 上昇(下降)するごとに 10.0 hPa 減少(増加)する。

(エ) 水蒸気の凝縮を伴わない場合、空気塊の温度は、圧力が 10.0 hPa 減少(増加)するごとに 1.00 K 下がる(上がる)。

(1) B 点における水の飽和蒸気圧 [hPa] はいくらか。小数点以下第 1 位を四捨五入

して答えよ。 [] hPa

(2) 空気塊が B 点から C 点に上昇する際、1.00 mol の水蒸気が凝縮し、凝縮熱がすべての空気塊を温めるために使われたとする。このとき圧力が 10.0 hPa 減少するごとに空気塊の温度は何 K 下がるか。小数点以下第 3 位を四捨五入して答えよ。ただし、水蒸気の凝縮熱は温度によらず 45.0 kJ/mol とする。また、この空気塊全体の温度を 1.00 K 上げるのに必要な熱量は、空気塊の温度と水蒸気含有量によらず 3.00 kJ とする。 [] K

(3) 次の記述のうち、誤っているものはどれか。 []

- (a) D 点での空気塊の密度は、C 点での空気塊の密度より大きい。
 (b) A 点での空気塊に含まれる水蒸気の物質量が 3.0 mol の場合と 2.5 mol の場合を比べると、D 点での空気塊の温度は、2.5 mol のときの方が低い。
 (c) C 点の高さを 3000 m から 3500 m にすると、D 点での空気塊の温度は高くなる。
 (d) A 点での空気塊の温度を 300 K から 2 K 下げると、D 点での空気塊の温度も 2 K 下がる。
 (e) 標準状態で、乾燥した空気と水蒸気を含んだ空気を比較すると、水蒸気を含んだ空気の方が密度は小さい。

9 混合物の推定 [1992 東京工業大]

内容積 1 L の真空容器に 2 種類の液体の等質量混合物 3 g を入れ、 227°C で完全に蒸発させた。このときの圧力は $1.64 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。この混合物はどの化合物 (2 つ) よりなるか。記号で答えよ。なお、() 内の数字は各化合物の分子量とする。ただし、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。 [], []

- (ア) 水 (18)
 (イ) メタノール (32)
 (ウ) アセトン (58)
 (エ) ジェチルエーテル (74)
 (オ) ベンゼン (78)

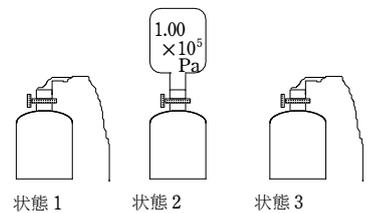
10 気体の分子量測定 [1999 早稲田大]

W 君はゴム風せんが空に舞い上がるのを見て、風せんに対して空気による浮力がはたらいっていることに気がついた。このことを利用して、気体 A の分子量を求める以下の方法を考案した。

操作 1 気体 A が入ったミニボンベにポリエチレンの袋を取り付ける (状態 1)。このときの重さ w_1 を測定する。

操作 2 ミニボンベの栓を開いて、ポリエチレンの袋に気体 A を満たし、栓を閉める。ここで、袋の中の気体 A の圧力を $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ にする (状態 2)。このときの重さ w_2 を測定する。

操作 3 状態 2 のポリエチレンの袋に穴をあけ、袋を完全にしばませる (状態 3)。このときの重さ w_3 を測定する。



(1) 空気の体積組成を窒素 80.0 %、酸素 20.0 % として、空気の見かけの分子量 M_1 を計算せよ。 []

(2) 状態 2 のポリエチレン袋中の気体 A の質量を表すものは、次の(ア)~(オ)のうちどれか。記号で答えよ。 []

- (ア) $w_1 - w_2$ (イ) $w_1 - w_3$ (ウ) $w_2 - w_3$
 (エ) $(2w_1 - w_2 - w_3)/2$ (オ) $(w_1 + w_2 - 2w_3)/2$

(3) 状態 2 のポリエチレン袋中の気体 A と同体積の空気の質量を表すものは、次の(ア)~(オ)のうちどれか。記号で答えよ。 []

- (ア) $w_1 - w_2$ (イ) $w_1 - w_3$ (ウ) $w_2 - w_3$
 (エ) $(2w_1 - w_2 - w_3)/2$ (オ) $(w_1 + w_2 - 2w_3)/2$

(4) 気体 A の分子量 M_2 を w_1 , w_2 , w_3 , M_1 を用いて表せ。 []

(5) 測定値が、 $w_1 = 401.20 \text{ g}$, $w_2 = 400.00 \text{ g}$, $w_3 = 399.37 \text{ g}$ のとき、気体 A は次の(ア)~(オ)のうちどれか。記号で答えよ。 []

- (ア) メタン (イ) オゾン (ウ) 一酸化炭素
 (エ) 二酸化炭素 (オ) 二酸化窒素

