

化 学

【注意事項】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはならない。
2. 解答には、必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用すること。
3. 問題は全部で3問ある。3問のすべてに解答せよ。
4. 答案用紙は、各問につき1枚、合計3枚であるから、確実に配布されていることを確かめること。
5. 各答案用紙の所定欄に、科目名・問題番号・受験番号および氏名を必ず記入すること。
6. 解答は、各問ごとに所定の答案用紙を使用すること。
7. 答案用紙は点線より切り取られるから、裏面も使用する場合には、点線の上部を使用しないこと。
8. 答案用紙には、解答に関係ない文字、記号、符号などを記入してはならない。
9. 解答できない場合でも、答案用紙に科目名・問題番号・受験番号および氏名を記入して提出すること。
10. 答案用紙を草稿用紙（問題より後のページにある。）に絶対使用しないこと。

化学

【第1問】

以下の問いに答えよ。特に断りの無い場合は、常温・常圧での状態を考えるものとする。

- (1) 塩化ナトリウム中のナトリウムイオンと塩化物イオンはイオン結合によって結ばれている。塩化ナトリウムの結晶構造を、ナトリウムイオンを黒丸、塩化物イオンを白丸で、立体的に表せ。また、イオン半径はどちらのイオンが大きいか、その理由とともに答えよ。
- (2) 原子間、分子間に働く力には以下のものがある。
イオン結合、共有結合、金属結合、水素結合
単体のナトリウムと単体の塩素の原子は、それぞれ、上記のどの力で結合しているか。分子を作る場合は分子内での原子間の結合を上記の中から選べ。
- (3) 上記の原子間、分子間に働く力について、結合の強いものから順に並べよ。
- (4) ナトリウムのハロゲン化物の結晶はすべて同じ構造をとる。
ナトリウムとハロゲン間の距離と融点は下表のように変化する。

化合物	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Naとハロゲン間の距離 (10^{-10}m)	2.31	2.82	2.98	3.24
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	993	801	747	651

(理化学辞典第五版より)

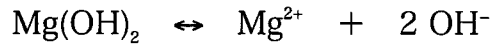
NaFからNaIへと融点が低下する理由を100字から200字で説明せよ。

- (5) 純粋な塩化ナトリウムの格子欠陥のない単結晶の密度は 2.17gcm^{-3} である。塩化ナトリウムの分子量を 58.4gmol^{-1} として、アボガドロ定数を有効数字3桁で求めよ。答えは結果だけでなく、計算の過程も示せ。

化学

【第2問】

25°C における水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の水に対する以下の溶解反応を考え、その平衡定数を K とする。



以下の問いに答えよ。

- (1) 平衡定数 K は活量を用いてどのように表現されるかを記せ。なお、溶液中の物質 X の活量を $[X]$ で表すことにする。
- (2) この反応における標準自由エネルギー変化 ΔG° を下の標準生成自由エネルギー $-\Delta G_f^\circ$ を用いて計算せよ。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(結晶)	-840 kJmol ⁻¹
Mg^{2+}	(溶液)	-454 kJmol ⁻¹
OH^-	(溶液)	-157 kJmol ⁻¹
- (3) RT (ガス定数×温度) を 2.5 kJmol⁻¹ とし、この反応における平衡定数の常用対数の値 ($\log K$) を求めよ ($\ln 10 = 2.3$ とする)。
- (4) 縦軸を $\log[\text{Mg}^{2+}]$ 、横軸を pH に取り、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度の pH 依存性を示すグラフを描き、直線の縦軸、横軸の切片には数値を入れよ。

化学

【第3問】

原子スペクトルと分子スペクトルに関する以下の問いに答えよ。

- (1) 低圧水素ガス中で放電を起こし、分光器で測定すると水素原子の発光スペクトルを観測できる。観測される線スペクトルの波長には規則性があり、以下の関係が成り立つ。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (1)$$

λ は波長、 R は Rydberg 定数である。 n_i 、 n_j は正の整数で、 $n_i < n_j$ である。 $n_i = 2$ 、 $n_j > 2$ のときは、Balmer 系列と呼ばれ、そのスペクトルの波長領域はほとんどが可視部に現れる。 $n_i = 1$ 、 $n_j > 1$ のときは Lyman 系列と呼ばれ、スペクトル波長領域は (ア) である。また、 $n_i = 3$ 、 $n_j > 3$ のときは Paschen 系列と呼ばれ、スペクトル波長領域は (イ) である。

(1-1) 上の文章中の (ア) と (イ) に入る言葉の組み合わせとして適切なものはどれか、a から d の中から選べ。

- (a) (ア) 紫外部 (イ) 紫外部 (b) (ア) 紫外部 (イ) 赤外部
(c) (ア) 赤外部 (イ) 紫外部 (d) (ア) 赤外部 (イ) 赤外部

(1-2) Balmer 系列では最短の波長が 364 nm になる。このときの R の値を $[\text{m}^{-1}]$ の単位で求めよ (有効数字 2 桁)。

(1-3) Balmer 系列で、 $n_j = 3$ のときの波長[nm]はいくつになるか、(1-2) で求めた R の値を使用して、有効数字 2 桁で答えよ。

- (2) 分子の基準振動が赤外吸収スペクトルに現れるためには、分子の双極子モーメントが変化する必要がある。また、赤外吸収スペクトルが現れない基準振動を赤外不活性という。図 1 の基準振動のうち、赤外不活性なものはどれか。記号で答えよ。

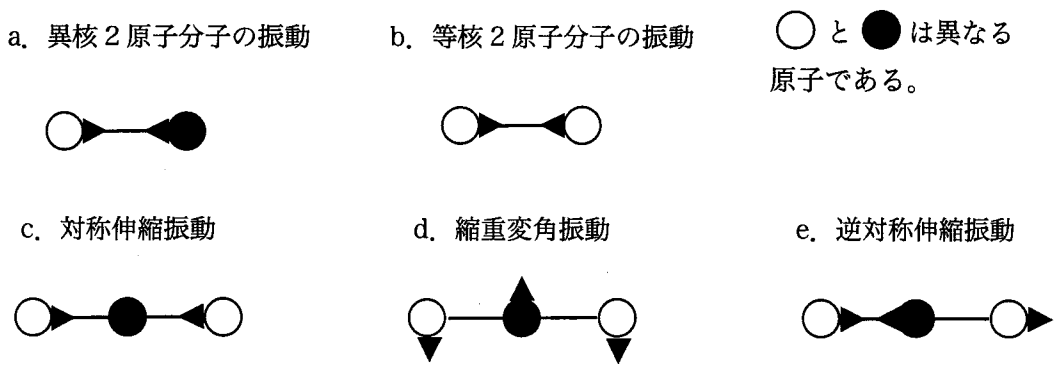


図 1 2 原子分子と直線 3 原子分子の基準振動

(3) 2 原子分子の分子振動が調和振動子であるとすると、基準振動数は次式で表される。

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_r}} \quad (2)$$

ν_0 は基準振動数、 m_r は換算質量、 K は力の定数 (分子により異なる値を持つ) ただし、二つの原子の質量を m_1 と m_2 とすると

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{で表される。}$$

図 2 にはハロゲン化水素分子の基準振動数を波数(cm^{-1})で示す。図を見るとわかるように HF、HCl、HBr、HI の順序で振動数が小さくなっている。この振動数の違いは何に起因しているか、式(2)に関連させ、理由とあわせて 200 字以内で記せ。なお、必要ならば以下の原子量を参考にせよ。

H:1 F:19 Cl:35 Br:80 I:127

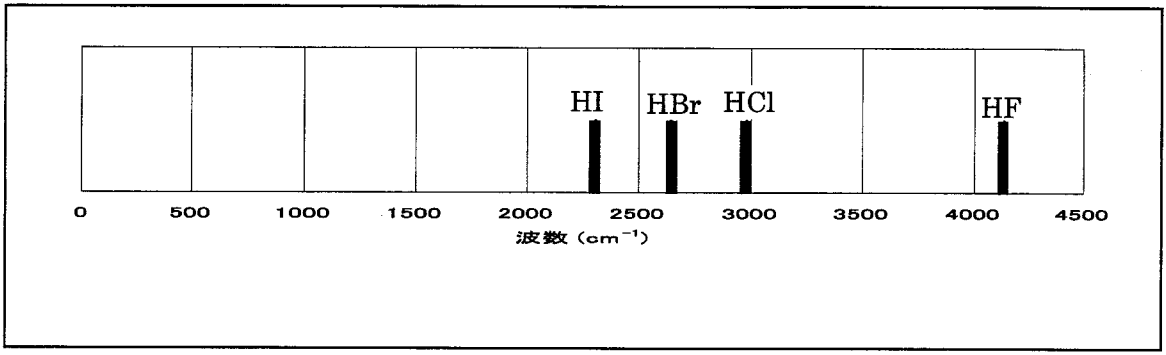


図 2 ハロゲン化水素分子の基準振動数