

# 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問すべてに解答せよ。
4. 解答用紙は、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. 各解答用紙の所定欄に、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、各問ごとに所定の解答用紙を使用すること。
7. 解答用紙は点線より上部が切り取られるから、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. 解答用紙には、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、解答用紙に科目名・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. 解答用紙を草稿用紙として使用してはならない。草稿用紙は問題より後のページにある。

# 化 学

## 【第1問】

元素について以下の問いに答えよ。

- (1) 原子番号 7, 11, 18 の元素の名前と元素記号を答えよ。
- (2) 原子軌道関数はいくつかの量子数の組で指定される。主量子数を  $n$ , 方位量子数 (軌道角運動量量子数) を  $l$ , 磁気量子数を  $m$  とする。  $l$  が  $n$  に対してどのような値を取ることができるか 30 文字程度で説明せよ。  $l$  が 2, 3 の値をとるときの軌道は, それぞれ何軌道と呼ばれるか答えよ。  $m$  が  $l$  に対してどのような値を取りうるかを考えて, それぞれの軌道の個数を答えよ。
- (3) 次の酸素の例にならってネオン, ケイ素, 亜鉛の基底状態の電子配置を書け。それぞれの原子番号は 10, 14, 30 である。  
例) O  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
- (4) 図 1 に原子番号と原子の第一イオン化エネルギー (eV) の関係を示した。原子番号 2 から 3 の間, 10 から 11 の間, 18 から 19 の間で第一イオン化エネルギーが大きく減少する理由を 100 文字程度で説明せよ。
- (5) 図 1 で亜鉛の第一イオン化エネルギーが両隣の元素よりも高い理由を 100 文字程度で説明せよ。
- (6) 図 1 で原子番号 3, 11, 19, 37 の元素の第一イオン化エネルギーは低い。また, これらの元素では原子番号が大きくなるに従って, 第一イオン化エネルギーが低下しているが, この理由を 100 文字程度で説明せよ。
- (7) 図 2 (a)~(c) のうち原子番号と電気陰性度の関係として適当なものほどれか答え, その理由を 100 文字程度で説明せよ。

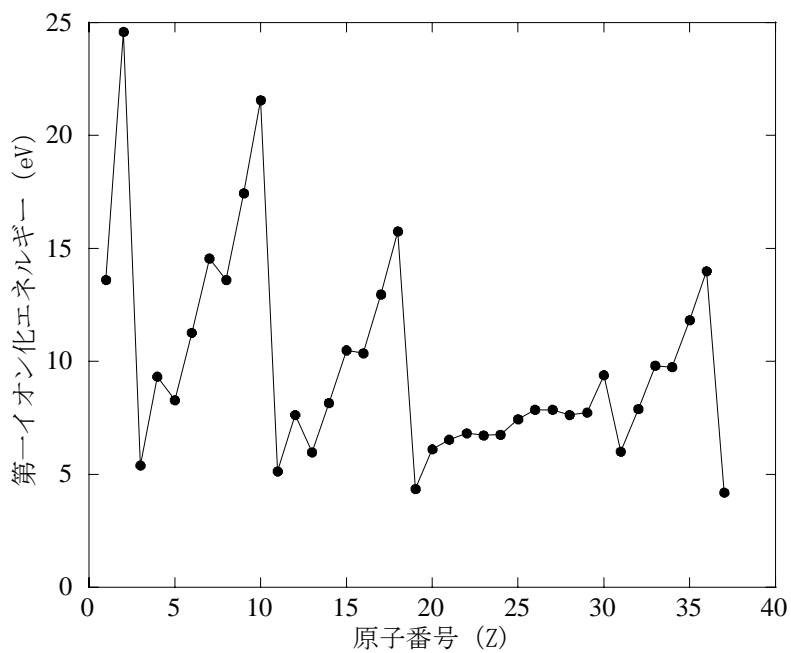


図1 第一イオン化エネルギー

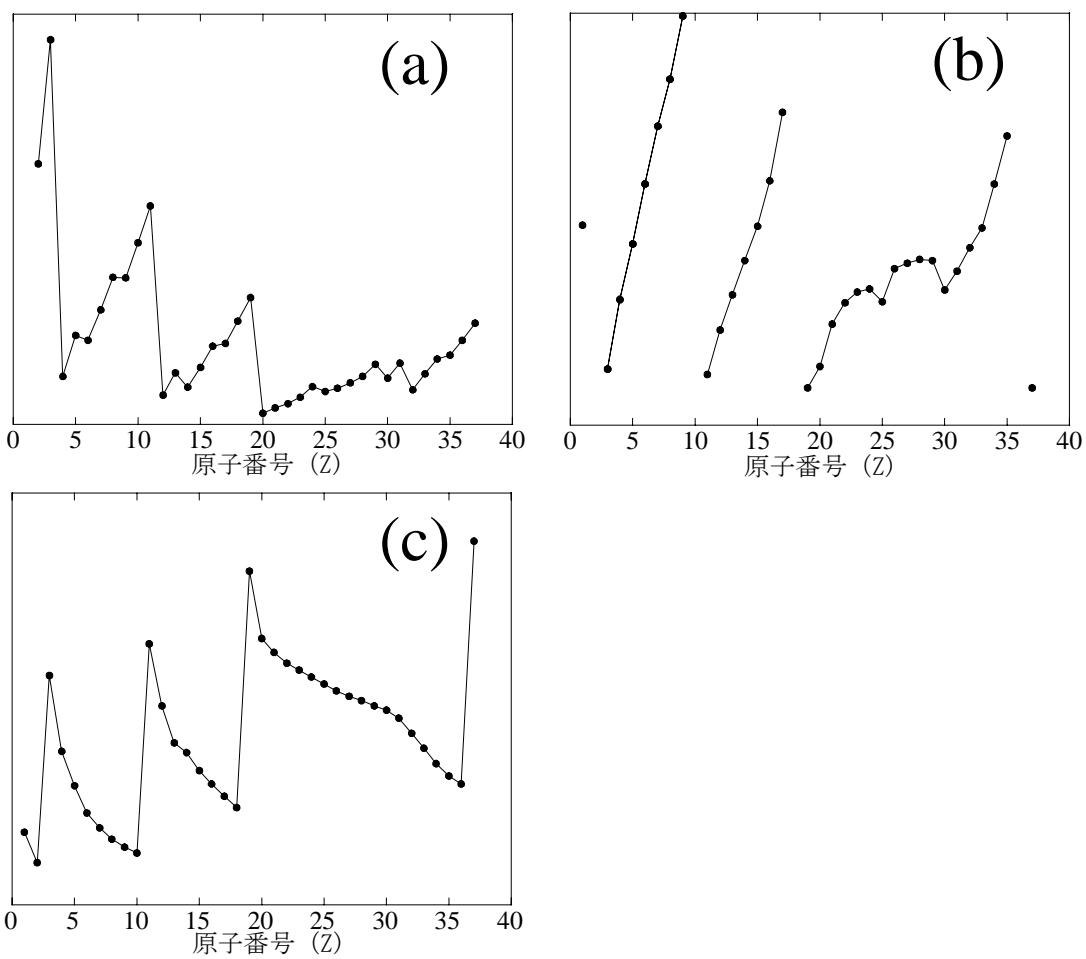


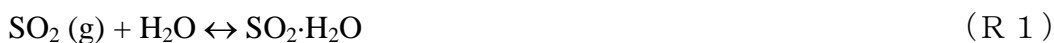
図2

# 化 学

## 【第2問】

SO<sub>2</sub>の水溶液への溶解と、水溶液中での電離について以下の問いに答えよ。

- (1) 次の反応で生じるイオンaとbの化学式を示せ。ただし、SO<sub>2</sub>(g)は気体のSO<sub>2</sub>を表す。



- (2) SO<sub>2</sub>のヘンリー一定数および、(R 2) と (R 3) の平衡反応の平衡定数をそれぞれ  $H_{\text{SO}_2}$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  とする。

$$H_{\text{SO}_2} = \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{p_{\text{SO}_2}}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{a}]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{b}]}{[\text{a}]}$$

ここで  $p_{\text{SO}_2}$  は気体のSO<sub>2</sub>の分圧 (atm) を、[a]などは水溶液中での各成分のモル濃度 ( $\text{M} = \text{mol L}^{-1}$ ) を表す。この時、イオンaとbのモル濃度を、[H<sup>+</sup>]の関数として  $H_{\text{SO}_2}$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 、 $p_{\text{SO}_2}$  を用いて表せ。

- (3) 気体のSO<sub>2</sub>の分圧を  $p_{\text{SO}_2} = 10^{-9}$  atmに保ったまま、水溶液中のpHを変化させた。この時、気体のSO<sub>2</sub> と平衡にあるSO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O およびイオンa、bのモル濃度の常用対数 ( $\log_{10}[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ など) はpHとともにどのように変化するか式で表せ。ただし、ヘンリー一定数と平衡定数は以下のとおりで一定とする。答えは有効数字2桁で示せ。

$$H_{\text{SO}_2} = 1.2 \text{ M atm}^{-1} \quad K_2 = 1.3 \times 10^{-2} \text{ M} \quad K_3 = 6.6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

必要であれば以下の対数値を使用せよ.

$$\log_{10}[1.2] = 0.079 \quad \log_{10}[1.3] = 0.11 \quad \log_{10}[6.6] = 0.82$$

(4)  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および、イオンa, bのモル濃度とpHの関係を示すグラフを横軸をpHと縦軸をモル濃度の常用対数値で描け. ただし, pH は1~8, モル濃度の常用対数は -10~-1 の範囲を描くこと. 3つの成分は同じグラフの中に重ね描きし, それぞれの線がどの成分に対応するかを示せ.

(5) 大気中で,  $\text{SO}_2$ のような四価の硫黄酸化物が,  $\text{SO}_4^{2-}$ のような六価の硫黄酸化物へと酸化される重要な過程の一つに, 雲粒の中(雲水中), すなわち水溶液中での酸化反応がある. 以降, 雲水中の四価の硫黄酸化物をS(IV), 六価の硫黄酸化物をS(VI)と表すこととする. 例えば, 雲水中の $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ およびイオンa, bをあわせた四価の硫黄酸化物のモル濃度は

$$[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{a}] + [\text{b}]$$

のように書ける. また, 雲水中での S(IV)からの S(VI)の反応生成速度は次のように書けるとする.

$$\frac{d[\text{S(VI)}]}{dt} = k[\text{X}][\text{S(IV)}]$$

ここで, [X]は雲水中のS(IV)を酸化する酸化剤のモル濃度, kは反応係数である. この反応によるS(VI)の生成速度のpH依存性について考える. 図1のような孤立した空気(気体と雲粒)を考え, 以下の4つの仮定が成り立つこととする. ①孤立した空気中の気体である $\text{SO}_2$ と雲水中のS(IV)およびS(VI)に含まれる硫黄原子の総量は時間変化しない. ②初期状態においては, S(VI)は存在しない. ③気体の $\text{SO}_2$ と, 雲水中のS(IV)の各成分はお互いに常に平衡状態にある. ④雲水中の[X]とpHは全ての雲粒で等しく, その値は時間変化しない. この時, 設問(3)と設問(4)の結果を踏まえて以下の問いに答えよ.

(5-1) 雲水の pH の値がそれぞれ 5 と 8 で、硫黄原子の総量が等しい二つの孤立した空気を比較した時、初期状態での S(VI) の生成速度はどちらが速いか、その理由とともに 100 文字程度で述べよ。ただし、 $[X]$  および  $k$  の値は二つの空気で同じとする。

(5-2) 設問 (5-1) の二つの空気について、初期状態での S(VI) の生成速度に対する一定時間後の生成速度の比率はどちらが大きいか、その理由とともに 100 文字程度で述べよ。

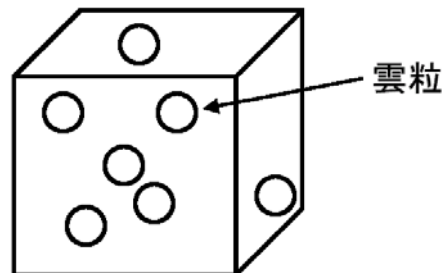


図 1 孤立した空気

# 化 学

## 【第3問】

薬品棚から塩化水素含有量 35%の表示のある塩酸を見つけた。以下の問いに答えよ。必要であれば、HClの分子量は 36.46 を、理想気体のモル体積 (0°C, 1atm) は  $22.4 \text{ L mol}^{-1}$  を使用せよ。

- (1) この塩酸には微量ではあるが不純物が溶けていると思われる。不純物として Zn や Fe が ppm オーダーで含まれている場合、どのような分析を行えば塩酸中の濃度を求めることができるか。前処理法も含めて、50 文字程度で説明せよ。
- (2) 不純物の少ない塩酸を得るために、常圧で沸騰させ蒸留を行ったところ、35%ではなく 20.2%の塩酸が得られた。20.2%の塩酸が得られた理由を 30 文字程度で説明せよ。
- (3) 設問 (2) で得られた 20.2%塩酸の密度は  $1.100 \text{ g cm}^{-3}$ であった。この塩酸のモル濃度を有効数字 3 桁で求めよ。
- (4) 設問 (2) の蒸留操作でも除くことが困難な不純物元素として Hg がある。Hg を蒸留操作で除くのが難しい理由を 10 文字程度で書け。
- (5) 高純度の 35%塩酸は、精製した塩化水素ガスを高純度水に溶かし込んで作る。その塩化水素ガスは工業的には、食塩電解法による水酸化ナトリウム製造の際生じる塩素と水素を反応させて作る。食塩水の電気分解において陽極と陰極で起きている電気化学反応の反応式を記せ。
- (6) 設問 (5) の方法以外で、塩化水素ガスの実験室での製法を 20 文字程度で説明せよ。
- (7) 蒸留水 1 L に塩化水素ガス 1 L (0°C, 1 atm) を溶かして作った塩酸 10.00

mLを中和するには、 $0.100 \text{ mol L}^{-1}$ のNaOH溶液を何mL必要とするか。有効数字3桁で答えよ。ただし、溶解の際の体積変化は考えない。

(8) 塩酸は多くの金属と反応して気体を発生する。Mgを例にとって反応式を記せ。一方、塩酸とは加熱してもほとんど反応しない金属元素も存在する。そのような元素を2つあげよ。

(9) 塩酸に $\text{Fe}^{3+}$ を溶解すると、塩酸濃度が低いときには $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ として存在するが、塩酸濃度が高くなると+2価や+1価の錯イオンを生成し、塩酸が $3 \sim 6 \text{ mol L}^{-1}$ になると中性分子ができる。この分子の分子式を示せ。さらに塩酸濃度が高くなるとどのような化学種が生成するか。反応式で示せ。

(10) 35%塩酸を間違っって手にこぼした。どのように応急処置すればよいかを30文字程度で説明せよ。