

7

(平成 28 年度)

第7類 総合問題

90分 問題 7 ページ
答案 6 ページ

問題 1

次の文章を読み、以下の問 1 ~ 8 に答えよ。

一般の原子では、電子は (ア) 殻、(イ) 殻、(ウ) 殻などとよばれる電子殻に入っている。(ア) 殻は、1つの 1s 軌道からなり、(イ) 殻は、1つの 2s 軌道と 3つの 2p 軌道からなり、(ウ) 殻は、1つの 3s 軌道、3つの 3p 軌道、5つの 3d 軌道からなる。例えば、(a) 原子の軌道には、1s 軌道に (エ) 個、2s 軌道に (オ) 個と 2p 軌道に (カ) 個、および 3s 軌道に (キ) 個の合計 11 個の電子が入っている。また、(b) 原子の軌道には合計 8 個、(c) 原子の軌道には合計 20 個の電子が入っている。

An electron is in one of two spin states. Only two electrons can exist in one orbital, and these electrons must have opposite spins. When there are multiple orbitals of the same energy level, every orbital of the same energy level is singly occupied before any orbital is doubly occupied. All of the electrons in singly occupied orbitals have the same spin.

メタン、アンモニア、水の分子中では、C、N、および O 原子の 2s 軌道と 3つの 2p 軌道は混じり合って、4つの等しい軌道 (sp³ 混成軌道) になり、sp³ 混成軌道にある対電子が H 原子の対電子と共有結合をつくる。非共有電子対は結合相手がないため他の電子対との反発がやや大きい。

*orbital: 軌道

- 問 1 (ア) から (キ) にあてはまる電子殻の名前、もしくは電子の個数、また、(a) から (c) にあてはまる元素記号を答えよ。
- 問 2 単体の (a) を乾燥した空气中で放置した時に起こる反応を化学反応式で示せ。
- 問 3 単体の (c) を水に入れた時に起こる反応を化学反応式で示せ。
- 問 4 単体の (a) と水の反応によりできた水溶液にフェノールフタレイン溶液を加えた時の変化を示すもので、次の中で正しいものを選びよ。
- ア 赤紫色になる イ 黄色になる ウ 黄緑色になる
エ 無色のままである オ 白濁する

問 5 (a) 原子および (c) 原子の塩化物を炎に入れると何色の炎色反応を示すかを、次の中で正しいものを選びよ。

- ア 赤 イ 赤紫 ウ 橙赤 エ 黄 オ 黄緑
カ 緑 キ 青緑 ク 青

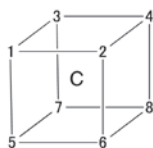
問 6 He 原子の電子が占有する軌道を表 1 に示す。He 原子の例に従って、(a) 原子および (b) 原子は基底状態で、どのように電子が軌道に入っているかを次の表 1 に記せ。

表 1 He 原子、(a) 原子および (b) 原子の電子状態。

He 原子 (例)	(a) 原子	(b) 原子
<input type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
1s	1s 2s 2p 3s	1s 2s 2p

英文中の下線部 “two spin states” は、 \uparrow および \downarrow で示される。

問 7 メタン分子中の C 原子は、次の立方体の中心にあり、H 原子は頂点 (1~8) のいずれかにあるとする。次の中で 4 個の H 原子の位置が正しいものを選びよ。



- ア 1234 イ 1278 ウ 1238 エ 1458 オ 1467

問 8 メタン分子中の 2 個の H-C 結合がなす角 ($\angle\text{H-C-H}$)、アンモニア分子中の 2 個の H-N 結合がなす角 ($\angle\text{H-N-H}$)、および水分子中の 2 個の H-O 結合がなす角 ($\angle\text{H-O-H}$) を大きい順に並べよ。

7

問題 2

次の文章を読み、以下の問 1 ~ 5 に答えよ。

塩化銀 (AgCl) とヨウ化銀 (AgI) は共に難溶性塩である。また、これらが水に溶解するときは、以下の (a) および (b) の溶解平衡が成り立っている。温度は 25°C で一定とする。



上記反応の 25°C での溶解度積を $1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$ とする。



上記反応の 25°C での溶解度積を $2.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ とする。

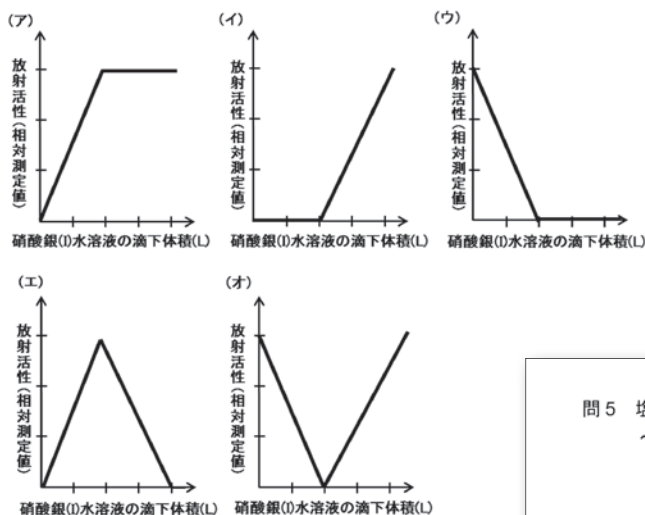
計算の過程で必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{5} = 2.2$ を用いてよい。数値を答えるときは全て有効数字 2 桁で表し、単位も示すこと。固体の水への溶解による体積変化は無視する。

問 1 塩化銀およびヨウ化銀の飽和水溶液について、水に溶けている銀イオンの濃度をそれぞれ求めよ。

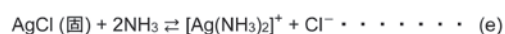
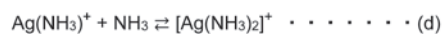
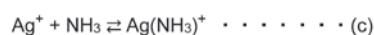
問 2 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のヨウ化ナトリウム水溶液 0.10 L に $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の固体のヨウ化銀を加えた。十分にかき混ぜた後の、銀イオンとヨウ化物イオンのそれぞれの濃度を求めよ。

問 3 放射性の ^{129}I で標識されたヨウ化ナトリウムを水で完全に溶解させた。そこに、非放射性の ^{127}I のみからなる固体のヨウ化銀を過剰に加えた。この時、ヨウ化銀を加えてから平衡に達するまで、および平衡に達した後に、沈殿物に含まれる放射性 ^{129}I の量が時間の経過とともにどのように変化するか答えよ。ただし、壊変による ^{129}I の減少は無視してよい。

問 4 非放射性の原子のみからなる $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の塩化ナトリウム水溶液 0.20 L に、放射性の銀原子を含む $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 硝酸銀 (I) 水溶液をごく少量ずつ滴下した。滴下するごとに、平衡に達するまで十分な時間放置した後、一定量の水溶液に含まれる放射活性を測定した (ただし、沈殿物の放射活性は含まない)。この時の放射活性を縦軸、硝酸銀 (I) 水溶液の滴下体積 (L) を横軸としてグラフを描いた時、最も近いものを以下の (ア) ~ (オ) から選べ。また、沈殿の量が最大に達する時の硝酸銀 (I) 溶液の滴下体積を答えよ。ただし、壊変による放射性銀イオンの減少は無視してよい。また、銀以外の原子はすべて非放射性とする。



問 5 塩化銀は水には溶けにくい、アンモニア水には溶ける。これは以下の (c) ~ (e) で表される反応が起こるためである。



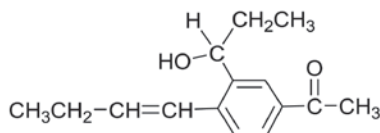
反応 (c) および (d) の平衡定数がそれぞれ $2.1 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}$ と $8.2 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}$ である時、反応式 (e) の平衡定数を求めよ。

7

問題 3

次の文章を読み、以下の問 1 ~ 5 に答えよ。原子量としては、C = 12.0, H = 1.00, O = 16.0 を用いよ。解答に際して、全ての化合物について立体異性体は区別せず、環構造がある場合には 5 個以上の炭素原子を含む環だけを考えればよい。構造式は以下の例にならって答えよ。

構造式の例



化合物 A は炭素、水素、酸素のみを含み、エステル結合をもつ分子量 302 の化合物である。302 g の化合物 A に白金触媒の存在下、常圧の水素を付加すると、1.00 mol の水素と反応し、化合物 B が生成した。化合物 B のエステル結合を完全に加水分解すると、化合物 C、化合物 D、化合物 E が 1 : 1 : 1 の物質質量比で得られた。化合物 C、化合物 D、化合物 E はいずれもアルコールもしくはカルボン酸である。

化合物 C はベンゼン環を含む化合物である。化合物 C の環上のどの 1 つの水素原子を 1 つのニトロ基に置き換えても、生成する化合物は互いに同じ化合物である。

化合物 D と水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を反応させると黄色沈殿が生じた。また、化合物 D に無水酢酸を作用させると、化合物 F と酢酸のみが生成した。13.0 g の化合物 F を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 30.8 g と水 12.6 g を生じた。

これらの反応とは別に、化合物 A のエステル結合を完全に加水分解すると、化合物 C、化合物 E、化合物 H が 1 : 1 : 1 の物質質量比で生成し、化合物 D は生成しなかった。化合物 E と化合物 H のそれぞれについて元素分析と質量の測定を行ったところ、両者の組成式と分子量は全く同じであった。

問 1 化合物 F の組成式を示せ。

問 2 化合物 D として考えられる化合物は複数ある。それらの構造式を全て示せ。

問 3 化合物 C の構造式を示せ。

問 4 化合物 B として考えられる化合物は複数ある。それらの構造式を全て示せ。

問 5 ある化合物 (化合物 J とする)、化合物 E、フェノール (分子量 94.0) の混合物がある。化合物 J は、化合物 E に濃硫酸を加えて加熱すると得られる分子量 100 以下の化合物である。この混合物を半分とり、水素が発生しなくなるまで金属ナトリウムを作用させると 1.50 mol の水素が発生した。また、残りの半分量に対し、反応が進行しなくなるまで臭素を加えると、7.00 mol の臭素が消費された。最初の混合物に含まれる化合物 E と化合物 J の物質質量が同じであったとすると、最初の混合物の質量は全部で何 g か答えよ。