

化学基礎・化学 (4 問)

注 意 事 項

- 1 計算に必要な場合には、次の原子量を用いよ。

H : 1.00 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0

K : 39.1 I : 127

- 2 計算問題を解答する場合には有効数字に注意し、必要ならば四捨五入すること。

〔Ⅰ〕 次の文章を読み、問 1 ～問 9 の答えを解答欄に記入せよ。なお、すべての気体は理想気体として取り扱い、1 mol の気体は標準状態(0℃, 1.0×10^5 Pa)で 22.4 L を占めることとする。

酸化数は分子の酸化還元反応において、電子の授受を明確にするために考えられた指標である。酸素は原子状態で価電子数が ア であり、化合物中では イ を満たすために酸化数 -2 をとる規則にしたがう。しかし酸素を含む分子の中には、オゾンや酸素分子、過酸化水素など、含まれている酸素が -2 と異なる酸化数をとる ^(a) 場合がある。

一方、水素は化合物中では酸化数 +1 をとる。気体の水素と気体の窒素を反応させるとアンモニアが生じ、生じたアンモニア中での窒素の酸化数は -3 となる。高温高圧下で四酸化三鉄を主成分とした触媒を用いて工業的にこの反応を行う方法を ウ 法という。

アンモニアの水溶液は弱塩基性を示すが、これはアンモニアの窒素が エ を持つためである。また、窒素の エ は銅(Ⅱ)イオンと オ 結合を形成するため、銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液に過剰量のアンモニア水を加えると 錯イオン ^(b) が生成し、深青色の溶液となる。

アンモニアを酸素と反応させて、硝酸を工業的に合成する方法は カ 法という。この方法ではアンモニアは以下①～③の反応を経て硝酸に変換されており、窒素の酸化数はそれぞれの反応を経るにしがい上昇する。

① アンモニアを酸化して一酸化窒素にする。

② 一酸化窒素を酸化して二酸化窒素にする。

③ 二酸化窒素を水に吸収させて硝酸にする。ここで生じた一酸化窒素を②に用 ^(d) いる。

濃硝酸は強い酸化作用を有し、銅を溶かして気体が発生する。この気体は キ 置換で捕集する。一方、ニッケルは濃硝酸に溶けない。これは、表面にち密な酸化被膜を生じ、内部が保護されるためである。この状態を ク という。

問 1 にあてはまる数字を記せ。

問 2 にあてはまる最も適切な語句を、次の(あ)～(え)から選び、記号で記せ。

(あ) J 殻 (い) K 殻 (う) L 殻 (え) M 殻

問 3 ～ にあてはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

問 4 下線部(a)に関連して、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。

(i) オゾンと酸素分子の関係にある物質は互いに何と呼ばれるか記せ。

(ii) オゾン，酸素分子，過酸化水素中の酸素の酸化数をそれぞれ記せ。

問 5 下線部(a)に関連して、活性炭(炭素 C のみを含む)にオゾンを吸着させたところ、全体の質量が 12.1020 g となった。これを 1.0×10^5 Pa のヘリウムで満たした 22.4 L の容器に入れて密閉し、十分に長い時間放置したところ、圧力が 3.00×10^2 Pa 上昇した。このとき、容器中に含まれる気体は、ヘリウム、二酸化炭素、酸素分子のみであった。容器中に残った固体は成分として炭素のみを含んでおり、その質量は 12.0000 g であった。以下の(i)～(iii)の問いに答えよ。なお、圧力はすべて温度 0℃にて測定した。また、活性炭および活性炭に吸着したオゾンの体積は無視してよい。

(i) 吸着したオゾンは活性炭中の炭素と反応し気体を生じる。このとき、1分子のオゾンはこの反応で2電子を受け取り、炭素は1原子あたり4電子を失う。このオゾンと活性炭との反応を化学反応式で記せ。活性炭(炭素)は化学式 C で表せ。

(ii) 一方で、オゾンはそれ自身が分解して酸素分子に変化する。このときの反応を化学反応式で記せ。

(iii) 最初に活性炭に吸着していたオゾンの物質量[mol]と消費された活性炭(炭素)の物質量[mol]をそれぞれ求め、有効数字2桁で記せ。ただし、(i)と(ii)で答えた反応のみが起こるものとし、活性炭と酸素分子が反応することはないものとする。

問 6 下線部(b)の錯イオンの化学式を記せ。

問 7 下線部(c)の反応を化学反応式で記せ。

問 8 下線部(d)の反応において、二酸化窒素の働きとして最も適切なものを、次の(あ)～(え)から選び、記号で記せ。

(あ) 酸化剤 (い) 還元剤 (う) 酸化剤でも還元剤でもある

(え) 酸化剤でも還元剤でもない

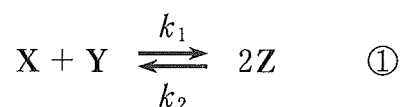
問 9 アンモニアから硝酸をつくる①～③の反応をまとめて一つの化学反応式で記せ。

さらに、質量パーセント濃度 65 % の濃硝酸(密度 1.4 g/cm^3) 10 L を製造するのに必要な酸素の体積[L]を標準状態で求め、有効数字2桁で記せ。

〔Ⅱ〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。

問 1 次の文章を読み、以下の(i)～(iii)の問いに答えよ。

図 1 は化合物 X, Y, Z が関わる以下の可逆反応①について、反応進行にともなうエネルギーの変化を表したものである。正反応 $X + Y \rightarrow 2Z$ の反応速度(Z の生成速度)と反応速度定数は v_1 と k_1 であり、逆反応 $2Z \rightarrow X + Y$ の反応速度(Z の分解速度)と反応速度定数は v_2 と k_2 である。



正反応 $X + Y \rightarrow 2Z$ は、化合物 X と化合物 Y の各分子が衝突することでエネルギーの高い不安定な ア 状態を越えて、最終的に化合物 Z になる イ 熱反応である。正反応の反応速度 v_1 は、Y の濃度[Y]を一定にして X の濃度[X]を 2 倍、4 倍と高くすると 2 倍、4 倍と大きくなり、[X]を一定にして[Y]を 2 倍、4 倍と高くすると 4 倍、16 倍と大きくなった。そのため、正反応の反応速度 v_1 は反応速度定数 k_1 と各濃度[X]と[Y]を用いて、ウ と表すことができる。反応開始時、Z の濃度[Z]が 0 の状態から可逆反応①が進行して、 $\underset{(a)}{4[X] = 2[Y] = [Z]}$ の平衡状態に達したとき、反応速度 v_1 と v_2 の関係は エ になり、平衡定数 K は オ になる。またこの場合、反応開始時の X と Y の濃度比は $[X]:[Y] = 3:$ カ である。ただし、反応中に温度と体積は変わらないとする。

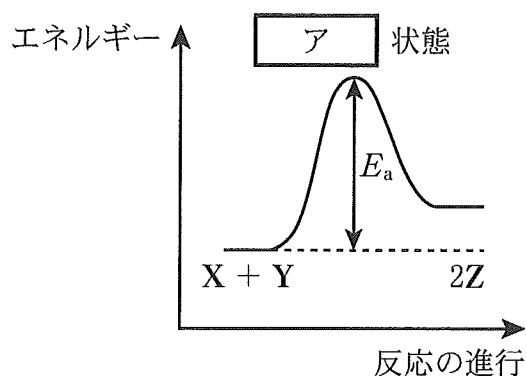


図 1

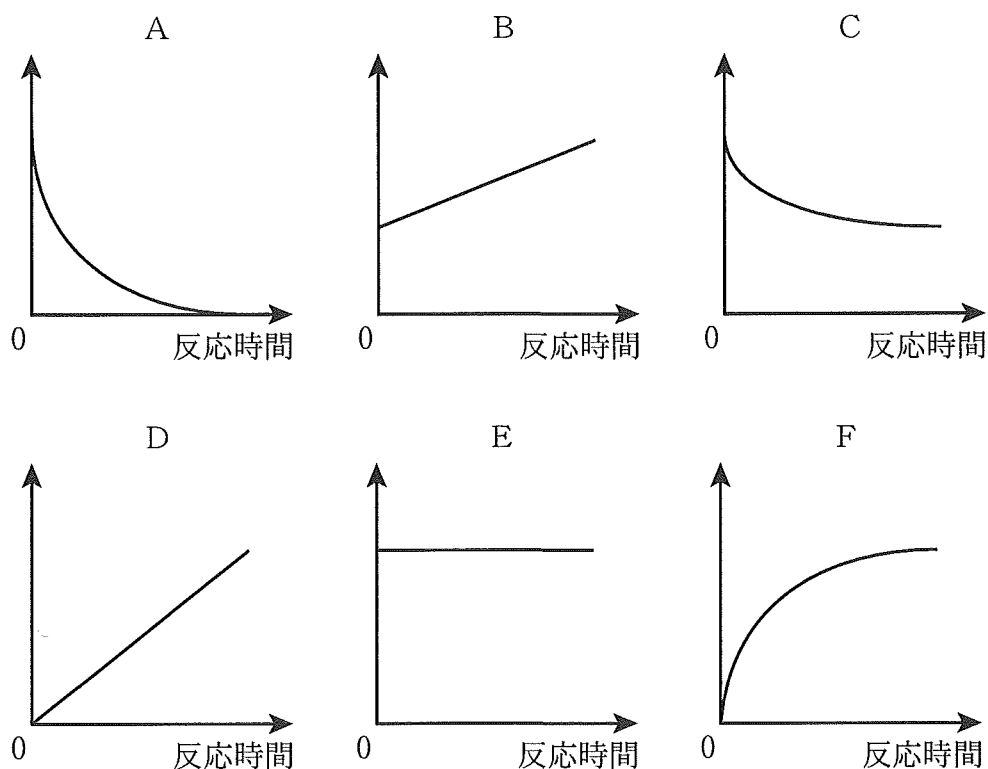
- (i) ア と イ にあてはまる最も適切な語句, ウ と エ にあてはまる式, および オ と カ にあてはまる整数を記せ。

- (ii) 下記(あ)～(う)について、反応開始から下線部(a)の平衡状態に達するまでの時間変化を表すグラフとして最も適切なものを、以下のA～Fの中からそれぞれ選び、記号で答えよ。

(あ) 化合物 Y の濃度[Y]

(い) 可逆反応①の見かけの反応速度 v

(う) 逆反応 $2Z \rightarrow X + Y$ の反応速度定数 k_2



(iii) 正反応 $X + Y \rightarrow 2Z$ の反応速度定数 k_1 について考える。反応速度定数 k_1 の温度依存性はアレニウスの式②で表される。

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{②}$$

なお、 A は温度に依らない定数、 e は自然対数の底、 $R[\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})]$ は気体定数である。式②より、種々の絶対温度 $T[\text{K}]$ における反応速度定数 k_1 を調べ、 $1/T$ に対する $\log_e k_1$ のグラフを作成することで、図 1 に示す $E_a[\text{kJ}/\text{mol}]$ が得られる。正反応 $X + Y \rightarrow 2Z$ に対してこのグラフを作成し、さらに適切な触媒を添加して同様にグラフを作成した。結果を図 2 にまとめて示す。図 2 の (a) と (b) の一方は触媒がないときの結果、もう一方は触媒があるときの結果である。以下の問い(1)と(2)に答えよ。必要であれば、 $R = 8.3 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ を使うこと。

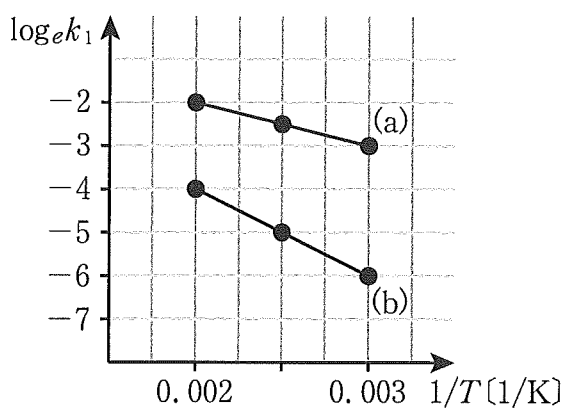


図 2

(1) 触媒がないときの結果は(a)と(b)のどちらか，記号で記せ。さらに，触媒がないときの E_a [kJ/mol] を有効数字 2 桁で記せ。

(2) 触媒の添加により E_a が何倍になったか。次の(あ)～(か)の中から一つ選び，記号で答えよ。

(あ) $1/4$ (い) $1/3$ (う) $1/2$ (え) 2 (お) 3 (か) 4

問 2 モル濃度 c [mol/L] の酢酸水溶液 V_1 [mL] に対して、同じモル濃度 c [mol/L] の水酸化ナトリウム水溶液を V_2 [mL] 加える実験を行った。以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。ただし、酢酸の電離定数を K_a [mol/L] とし、混合後の水溶液の体積は $(V_1 + V_2)$ [mL] であるとする。必要に応じて以下の数値を用いよ。

$$\text{酢酸の電離定数 } K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L},$$

$$\text{水のイオン積 } K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2,$$

$$\log_{10} 2 = 0.30, \log_{10} 3 = 0.48$$

(i) 緩衝作用が最も大きくなる、 V_2 が V_1 の半分程度である場合を考える。以下の(1)～(5)の答えを解答欄に記入せよ。ただし、中和で生じる酢酸ナトリウムは水溶液中で完全に電離し、酢酸の電離で生じる酢酸イオンは、酢酸ナトリウムの電離で生じる酢酸イオンに比べて無視できるほど少ないものとする。

(1) 酢酸のモル濃度 [mol/L] を c , V_1 , V_2 を用いた式で記せ。

(2) 酢酸イオンのモル濃度 [mol/L] を c , V_1 , V_2 を用いた式で記せ。

(3) 水素イオンのモル濃度 [mol/L] を V_1 , V_2 , K_a を用いた式で記せ。

(4) この溶液の pH を V_1 , V_2 , K_a を用いた式で記せ。

(5) $c = 0.10$ mol/L, $V_1 = 10.0$ mL とする。加える水酸化ナトリウム水溶液の量を $V_2 = 5.0$ mL から $V_2 = 6.0$ mL にしたときの pH の増加量を有効数字 2 桁で記せ。

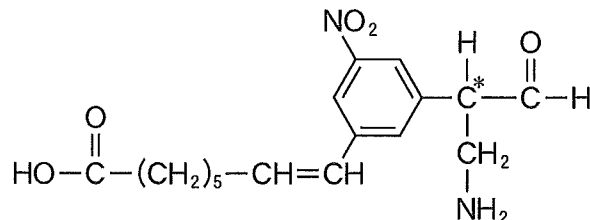
- (ii) 中和点となる $V_1 = V_2$ の場合を考える。ただし、酢酸イオンと水は以下のような電離平衡の関係にあるとする。以下の(1)~(4)の問いに答えよ。



- (1) 式③で表される反応の平衡定数 K を、酢酸、水、および各イオンのモル濃度 ($[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{OH}^-]$) を用いた式で記せ。
- (2) 水の濃度がほぼ一定であることから、加水分解定数 K_h は $K_h = K [\text{H}_2\text{O}]$ で表される。 K_h を水のイオン積 K_w と酢酸の電離定数 K_a を用いた式で記せ。
- (3) この溶液の水酸化物イオンのモル濃度 $[\text{mol/L}]$ を c , K_w , K_a を用いた式で記せ。ただし、式③で消費される酢酸イオンは、中和で生じる酢酸イオンに比べて無視できるほど少ないものとする。
- (4) $c = 0.10 \text{ mol/L}$, $V_1 = V_2 = 10.0 \text{ mL}$ における pH を有効数字 2 桁で記せ。

〔Ⅲ〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式および不斉炭素原子 (C*) は、例にならって記せ。

構造式の例：



問 1 油脂は、図 1 の構造式で表される化合物で、油脂を構成する脂肪酸には、炭化水素基が単結合だけからなる ア 脂肪酸と炭化水素基に二重結合や三重結合を含む イ 脂肪酸がある。

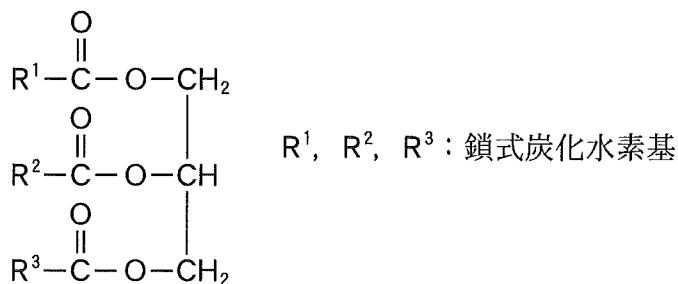


図 1

不斉炭素原子を有する分子量 802 の油脂 X 40.1 g を十分な量のヨウ素 (I₂) と反応させると、生成物の質量は油脂 X より 25.4 g 増加した。油脂 X を水酸化カリウム水溶液で完全にけん化し中和すると、ウ と枝分かれの無い脂肪酸 A、B が得られた。 油脂 X を水素 (H₂) と触媒の存在下で完全に反応させた後、完全にけん化し、中和を行うと ウ と脂肪酸 B のみ得られた。図 2 には、アルケンの二重結合が硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液により酸化的に切断される様子が表されている。脂肪酸 A を硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると分子式 C₄H₈O₂ で表される一価カルボン酸と分子式 C₆H₁₀O₄ で表される二価カルボン酸が得られた。次の(i)～(viii)の問いに答えよ。

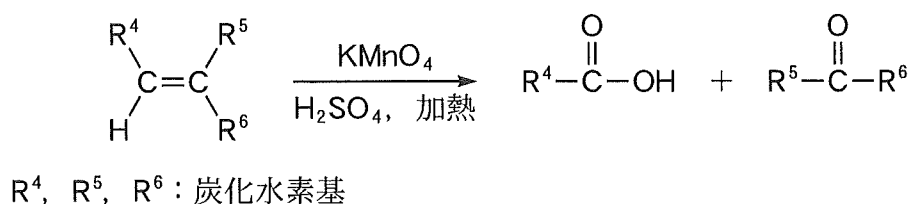


図 2

- (i) ア ～ ウ にあてはまる最も適切な語句を記せ。
- (ii) 下線部(a)に関して、油脂 X 40.1 g を完全にけん化するために最低限必要な水酸化カリウムの質量[g]を有効数字 3 桁で記せ。
- (iii) 下線部(b)に関して、得られる生成物の分子量を有効数字 3 桁で記せ。
- (iv) 脂肪酸 B の構造式を記せ。
- (v) 下線部(c)に関して、脂肪酸 A の構造式を記せ。立体異性体を区別して記す必要はない。
- (vi) 下線部(a)に関して、油脂 X 1 分子を完全にけん化し中和すると、脂肪酸 A, B がそれぞれ何分子得られるか記せ。
- (vii) 脂肪酸 A, B をそれぞれ $\text{R}^{\text{A}}-\text{COOH}$, $\text{R}^{\text{B}}-\text{COOH}$ と表すものとする。ここで、 R^{A} , R^{B} はそれぞれ脂肪酸 A, B の炭化水素基を表す。解答欄に記した、不斉炭素原子を有する油脂 X の部分構造に、記号 R^{A} , R^{B} を記し、油脂 X の構造式を完成させよ。また、不斉炭素原子に*印を付けよ。
- (viii) 油脂 X には、何種類の立体異性体が存在しうるか、数字で記せ。

問 2 ベンゼンの 6 つの水素のうち、1 つあるいは複数を置換基で置換したものをベンゼンの誘導体と呼ぶ。また、導入した置換基の数が、1 つ、2 つ、3 つと増えるにしたがい、一置換ベンゼン、二置換ベンゼン、三置換ベンゼンと呼ばれる。ベンゼンの誘導体に関する以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。

(i) 分子式 C_8H_{10} で表されるベンゼンの誘導体の化合物 A ～ C がある。これらについて、以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

(1) 分子式 C_8H_{10} で表されるベンゼンの誘導体は、化合物 A ～ C を含めていくつあるか。数字で記せ。

(2) 化合物 A ～ C の反応に関する以下の①～⑤の説明を読み、化合物 A, B, C, G の構造式および化合物 F の分子式をそれぞれ記せ。

① 化合物 A および B を酸化すると、温水に溶解し、水溶液中でわずかに電離して弱酸性を示す化合物 D と E がそれぞれ得られた。

② 化合物 D はペットボトルなどに用いられる合成樹脂であるポリエチレンテレフタラートの原料となる。

③ 化合物 E は、酸性条件下でエタノールと反応して、化合物 F に変換された。

④ 化合物 F の分子量は 150 であり、1 mol の化合物 F を完全燃焼させると 396 g の二酸化炭素と 90.0 g の水が生成した。

⑤ 化合物 C を過マンガン酸カリウムを用いて酸化し、得られた物質を加熱すると化合物 G が得られた。酸化バナジウム(V)を触媒に用いることにより、化合物 G はナフタレンの空気酸化でも合成できる。

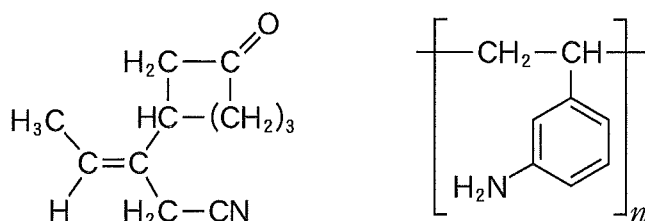
(3) フェノールと無水酢酸を加熱すると酢酸フェニルと酢酸が生成する。ある触媒を用いると、フェノールと化合物 G の間で同様の反応が進行して分子量 242 の化合物 H が得られた。化合物 H の構造式を記せ。

- (ii) アセチレンを赤熱した鉄に触れさせると、アセチレン 3 分子からベンゼンが生成することが知られている。同様に、ある触媒を用いたプロピン 3 分子の反応では、 C_9H_{12} の分子式を持つ 2 種類の三置換ベンゼンが生成した。これら 2 種類の生成物の構造式として最も適切なものを記せ。

〔IV〕 次の問 1 の答えを解答欄に記入せよ。

問 1 次の文章を読み、以下の(i)～(v)の問いに答えよ。ただし、構造式は、以下の例にならって記せ。

構造式の例：



高分子化合物(高分子)は分子量が大きな分子の総称であり、多くの場合、比較的小さな単量体が化学反応により多数共有結合して生成する。このように単量体から高分子を合成する反応を一般に ア という。ア には、単量体の二重結合や三重結合が次々に反応を繰り返してつながる イ (生成する高分子の例：ポリアクリロニトリル)、環状の単量体が開いて次々とつながる ウ ^(a) (生成する高分子の例：ナイロン 6) ^(b)、単量体同士が次々と簡単な小分子を取り除きながらつながる エ 等がある。低分子化合物とは異なり、一般に高分子の分子量は分布を持つ。このため、高分子の分子量は 平均分子量 ^(c) として表すことが多い。

(i) ア ～ エ にあてはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

(ii) 下線部(a), (b)について、それぞれの高分子のもとになる単量体の構造式を記せ。

- (iii) 下図に示す 2 種類の単量体から エ で合成される高分子の構造式を記せ。

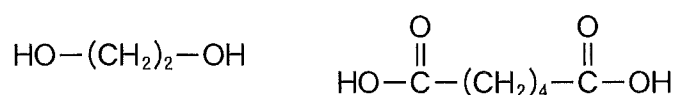


図 2 種類の単量体

- (iv) 下線部(c)について、平均分子量の測定法は複数ある。ここでは、浸透圧による平均分子量の測定を考える。ある非電解質の高分子 0.50 g を完全に溶解させて 100 mL にした溶液の浸透圧が、27℃で $2.5 \times 10^2 \text{ Pa}$ であった。このときの高分子の平均分子量を有効数字 2 桁で記せ。ただし、ファントホッフの法則が成り立つと仮定し、必要であれば気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ を用いよ。
- (v) 平均分子量 1.0×10^7 で非電解質の高分子 0.50 g を 100 g の溶媒に完全に溶解させた。この溶液を用いて、凝固点降下法による高分子の平均分子量測定が可能か考える。以下の(1)と(2)の問いに答えよ。ただし、溶媒のモル凝固点降下は $20 \text{ K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$ であり、この溶液は希薄溶液とみなせるものとする。
- (1) この溶液の凝固点降下度 [K] を有効数字 2 桁で記せ。
- (2) 測定に用いる温度計の目盛は 1°C 刻みであり、その 10 分の 1 まで読み取ることができるとする。この温度計を用いて(1)の凝固点降下度を測定し、平均分子量を決定することは可能か不可能か。解答欄の適切な方を○で囲め。