

化学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。

H = 1.00, Be = 9.01, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, Mg = 24.3, S = 32.1, Cl = 35.5, Ca = 40.1

Cu = 63.5, Sr = 87.6, Ba = 137, $\log_{10}2 = 0.301$, $\log_{10}3 = 0.477$, $\log_{10}5 = 0.699$, $\log_{10}7 = 0.845$

$\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$

ファラデー定数: $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, アボガドロ定数: $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

標準状態 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) における 1 mol の気体の体積: 22.4 L

1. 次の文章を読み、 には適切な語句、 には有効数字 3 桁の数値、 には熱化学方程式、 には化学式を入れなさい。

(1) 二酸化炭素は、地球の環境に大きな影響をおよぼす物質である。温室効果ガスの 1 つである二酸化炭素は、地表に届く太陽放射の大部分を吸収しない一方で、地表から放射される線を吸収する性質をもつ。また、大気中の二酸化炭素は、その一部が水に溶解する。純粋な二酸化炭素の 1.00 L の水に対する溶解度は小さく、 25.0°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ において $3.35 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。一般に、一定量の溶媒に溶ける溶解度の小さい気体の物質量は、温度を一定としたとき、その気体の圧力に比例する。これをの法則という。十分に大きい容器内に、窒素と酸素と二酸化炭素のみを用いて作った実際の大气に近い組成をもつ混合気体を満たし、 25.0°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ に調整した。 25.0°C に保ったこの容器内に 1.00 L の水を十分に長い時間静置したとき、この水に含まれる二酸化炭素の物質量は $1.30 \times 10^{-5} \text{ mol}$ であった。混合気体中の二酸化炭素の水への溶解はの法則にしたがうものとする。水と接触した後の混合気体中の二酸化炭素の分圧は Pa と計算できる。ただし、水の蒸発と、二酸化炭素の水への溶解による液体の体積変化は無視できるものとする。

水に溶解した二酸化炭素をすべて炭酸 H_2CO_3 として考えると、 H_2CO_3 の一部は電離しており、その電離平衡は



と表され、 25.0°C における電離定数 K_a は $4.30 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。地表に降る雨水には、大気中の二酸化炭素に加えて、排気ガスなどから生成される強酸性の物質が含まれる。地表で雨水を採取し、 25.0°C でその雨水中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を測定したところ、 $2.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であった。このとき、雨水中の H_2CO_3 の電離度はである。ただし、水の電離および HCO_3^- の電離は無視でき、雨水中の H_2CO_3 の電離度は H_2CO_3 の電離定数 K_a と雨水中の水素イオン濃度のみによって決まるものとする。

(2) 化合物 A は、構成元素の質量百分率が H : 5.00%、N : 35.0%、O : 60.0% であり、式量が 100 以下の硝酸塩である。 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保った断熱容器内において 16.0 g の固体の化合物 A を水に溶解させたとき、5.14 kJ の熱量が吸収された。この反応の熱化学方程式は、化合物 A の組成式を用いてと表せる。この実験では溶解時に吸収された熱量が溶液の温度変化のみに使われ、その温度変化は 1.70°C であった。このことから、化合物 A を溶解させた水の質量は g と計算できる。ただし、溶液の比熱を $4.20 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ とする。また、この溶液を希薄溶液とみなすと、水のモル凝固点降下が $1.85 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ であることより、この溶液の凝固点は $^\circ\text{C}$ となる。ただし、化合物 A は溶液中で完全に電離しているものとする。

(3) 2 族元素 M の単体は銀白色を示し、2 族元素の中で最も融点が低く、室温では水と反応しないが、熱水とは反応する。元素 M の単体を空气中で強熱すると、塩化ナトリウム型の結晶構造をもつ酸化物が得られる。この酸化物の結晶における単位格子の一辺の長さが 0.420 nm であるとき、この酸化物の密度は g/cm^3 と求まる。この結晶中において陽イオンと陰イオンは互いに接触しており、一方のイオンの半径が他方のイオンの半径の 1.40 倍であったとすると、陽イオンの半径は nm である。さらに、単位格子中に陽イオンの占める体積の割合は % である。

2. 次の文章を読み、(ア) (イ) (ウ) には化学式、(エ) には適切な式、(オ) (カ) (キ) (ク) (ケ) (コ) には有効数字 3 桁の数値、(サ) には小数第 1 位までの数値を入れなさい。また、ある化合物 X のモル濃度は [X] のように表記しなさい。

(1) 窒素は化合物中でさまざまな酸化数をもつことが知られている。オストワルト法では、原料の (ア) を空気と混合し、白金触媒を用いて約 800 °C で加熱すると無色の (イ) が生成する。(イ) を空気中で酸化させたのち、水と反応させると硝酸が生成し、窒素の酸化数は最も高くなる。硝酸にリンの酸化物である (ウ) を脱水剤として加えると、五酸化二窒素 N_2O_5 とリン酸が生成する。気体の N_2O_5 の分解反応は 3 段階の素反応が連続して進行する。1 段階目は 1 分子の N_2O_5 が自発的に分解する反応であり、2 段階目および 3 段階目の反応と比べると非常に遅い。これらの 3 段階の素反応をまとめると式 1 となる。



このとき、 N_2O_5 の分解反応の反応速度 v は、反応速度定数 k および化合物のモル濃度を用いると式 2 と表せる。

$$v = \text{(エ)} \quad (\text{式 2})$$

一定容積の容器中において、45 °C で N_2O_5 の分解反応を行った。反応開始後の時間と N_2O_5 のモル濃度を表 1 に示す。反応開始後 200 秒から 400 秒の間における平均の反応速度は (オ) mol / (L・s) である。また、反応開始後 200 秒から 400 秒における N_2O_5 の平均のモル濃度を単純に 200 秒および 400 秒におけるモル濃度の平均値 (0.120 mol/L) とすると、反応速度定数は (カ) /s と求まる。同様の方法で、反応開始後 400 秒から 600 秒においても 200 秒から 400 秒と同じ反応速度定数が得られた。反応開始後 400 秒から 600 秒における平均の反応速度を 1.60×10^{-4} mol / (L・s) とすると、表 1 の時間 600 秒における N_2O_5 のモル濃度は (キ) mol/L となる。なお、平均の反応速度、反応速度定数およびモル濃度はすべて式 2 を満たすものとする。

表 1

時間 (s)	0	200	400	600	800
モル濃度 (mol/L)	0.218	0.144	0.0960	(キ)	0.0426

(2) 図 1 のように電気分解装置を組み立てた。電解槽 1 には、0.0250 mol/L の硫酸銅 $CuSO_4$ 水溶液 100 mL を入れた。電解槽 2 は、中央を陽イオン交換膜で仕切り、陽極側には 1.00 mol/L の塩化ナトリウム $NaCl$ 水溶液 50 mL、陰極側には少量の水酸化ナトリウム $NaOH$ を加えた水 50 mL をそれぞれ入れた。装置に 1.00 A の直流電流を 1737 秒間流し続けて電気分解を行った。なお、流れた電気量はすべて電気分解に使われるものとする。また、発生する気体は水に溶解せず、他の気体と混ざり合わないよう回収できるものとする。

電気分解開始から 1158 秒後までの間に、電解槽 1 の陰極では (ク) g の金属が析出し、陽極では標準状態で 22.4 mL の気体が発生した。このとき、電解槽 2 の陰極では標準状態で (ケ) mL の気体が発生した。

電気分解終了後、電解槽 2 の陰極側で得られた水溶液を濃縮すると、電気分解開始前と比べて $NaOH$ は 0.480 g 増加していた。一方、電解槽 1 ではすでに水溶液中に含まれる金属イオンは完全に消費されており、陰極では標準状態で (コ) mL の気体が発生していた。また、電解槽 1 の水溶液について、その体積変化は無視でき、硫酸分子 H_2SO_4 および硫酸水素イオン HSO_4^- は存在しないものとする、電解槽 1 の水溶液の pH は (サ) と求まる。

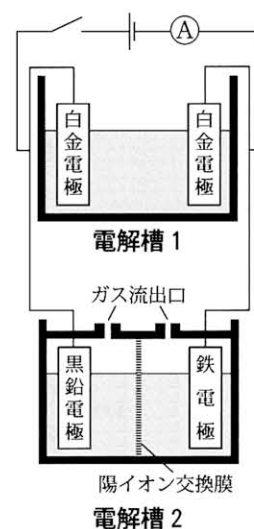


図 1

3. 次の文章を読み、 には化合物名、 には構造式、 には適切な語句、 には元素記号、 には数字を入れなさい。

構造式は化合物Ⅰおよび化合物Ⅱにならって書きなさい。ただし、化合物Ⅰおよび化合物Ⅱの構造式中で炭素原子に付けた番号（炭素番号）は、記入不要である。

(1) 生石灰とコークスを高温で反応させると、カルシウムと炭素のみを含む化合物が生成した。この化合物を水と反応させると気体である が生成し、塩基性を示す水溶液が残った。 に酢酸を付加させると が生成した。 に水素を付加させると、果実臭をもつ液体である が得られた。 は酢酸と に濃硫酸を加えて加熱しても得ることができる。また、 とアクリル酸メチルを混ぜて重合させ、さらにけん化して得られる高分子は、その構造に含まれるカルボン酸塩部分によって高い 性をもつ。このように、異なる種類の単量体を混ぜて行う重合を 重合といい、 性高分子などの機能性高分子の合成に利用されている。

(2) ある花に含まれる色素の1つは、化合物Aと化合物Bの金属塩である化合物Cであり、その金属はAl, Fe, Cuのいずれかである。化合物Cに含まれる金属を水酸化物として取り出した。この水酸化物に過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ溶解したことから、金属は であることがわかった。

化合物Aはパラ位に置換基をもつ二置換芳香族化合物であり、 $C_9H_8O_3$ の分子式で表される。化合物Aの水溶液に塩化鉄 $FeCl_3$ の水溶液を加えると紫色となった。また化合物Aは、その塩基性水溶液に二酸化炭素を通じて遊離しなかった。化合物Aに対してオゾン分解を行うと2つの化合物が得られ、これらのうち芳香環をもつ化合物Dは、その塩基性水溶液に二酸化炭素を通じると遊離したことから、 であることがわかった。触媒を用いて化合物Aを水素と反応させると、水素1分子が付加して化合物Eとなった。化合物Eの構造は である。

一方、化合物Bは下記に示す化合物Ⅰと化合物Ⅱが結合（脱水縮合）した構造をもつことがわかった。下記の構造から化合物Ⅰは糖の一種である である。化合物Bにおいて、化合物Ⅱの1つのヒドロキシ基と化合物Ⅰの炭素番号1の炭素原子に結合したヒドロキシ基が脱水縮合した 結合部分は、 β - 結合であった。化合物ⅡをR-OHとして表すと、化合物Bは となる。次に、化合物Ⅱの4つのヒドロキシ基のうち、どのヒドロキシ基が化合物Ⅰと結合して化合物Bとなっているのかを調べるため、塩基触媒を用いて化合物Bを過剰量のホルムアルデヒドと反応させた。この反応は化合物Bにおける化合物Ⅱ部分の3つのヒドロキシ基のオルト位とパラ位すべてでおこり、4か所でホルムアルデヒドに付加した生成物が得られた。このことから化合物Bの構造は、化合物Ⅱにおける炭素番号 の位置のヒドロキシ基に化合物Ⅰが結合したものであることがわかった。

